Inhalt.

Seite

Erwin Steurer, Assoziation und Solvatation bei Cellulosederivaten in organischen Flüssigkeiten I (osmotische Messungen). (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 25. 7. 41) 1

Erwin Steurer, Assoziation und Solvatation bei Cellulosederivaten in organischen Flüssigkeiten II (viscosimetrische Messungen). (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 25. 7. 41) 10

Ernst Jenckel, Zur Systematik der Mischpolymerisate. (Mit 10 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 28. 7. 41) 24

Franziska Pruckner und *Henning von Dobeneck*, Über die Absorptionsspektren der Pyrrolfarbstoffe. III. (Mit 8 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 30. 7. 41) 43

H. Zeise, Das Gasgleichgewicht $^1/_2 H_2 + {}^1/_2 J_2 \rightleftarrows HJ$. Bemerkungen zu einer neueren Arbeit von A. H. Taylor jr. und R. H. Crist. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 11. 9. 41) 56

Max Bodenstein, Eine Bemerkung zu vorstehender Abhandlung von Herrn H. Zeise. (Eingegangen am 24. 9. 41) 60

Bücherschau.

Wilhelm Troll, Gestalt und Urbild 61

W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 2. Band. 3. Auflage 63

Druckfehlerberichtigung 64

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen besondere Berechnung. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen ist es Vorschrift, an den Beginn jeder Arbeit eine Zusammenfassung des Inhaltes und der Ergebnisse in Form eines Autorreferates zu stellen. Die Zusammenfassung am Ende der Arbeit soll wegfallen. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden, mit weiteren Kosten müssen die Herren Autoren belastet werden.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. Clusius, München, Sophienstraße 11, bzw.
Herrn Prof. Dr. C. Wagner, Darmstadt, Technische Hochschule, Institut für anorganische und physikalische Chemie.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt an den Verlag zu senden!

Inhalt.

Seite

Erwin Steurer, Assoziation und Solvatation bei Cellulosederivaten in organischen Flüssigkeiten I (osmotische Messungen). (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 25. 7. 41) 1

Erwin Steurer, Assoziation und Solvatation bei Cellulosederivaten in organischen Flüssigkeiten II (viscosimetrische Messungen). (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 25. 7. 41) 10

Ernst Jenckel, Zur Systematik der Mischpolymerisate. (Mit 10 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 28. 7. 41) 24

Franziska Pruckner und *Henning von Dobeneck*, Über die Absorptionsspektren der Pyrrolfarbstoffe. III. (Mit 8 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 30. 7. 41) 43

H. Zeise, Das Gasgleichgewicht $^1/_2 H_2 + {}^1/_2 J_2 \rightleftarrows HJ$. Bemerkungen zu einer neueren Arbeit von A. H. Taylor jr. und R. H. Crist. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 11. 9. 41) 56

Max Bodenstein, Eine Bemerkung zu vorstehender Abhandlung von Herrn H. Zeise. (Eingegangen am 24. 9. 41) 60

Bücherschau.

Wilhelm Troll, Gestalt und Urbild 61

W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 2. Band. 3. Auflage 63

Druckfehlerberichtigung 64

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen besondere Berechnung. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen ist es Vorschrift, an den Beginn jeder Arbeit eine Zusammenfassung des Inhaltes und der Ergebnisse in Form eines Autorreferates zu stellen. Die Zusammenfassung am Ende der Arbeit soll wegfallen. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden, mit weiteren Kosten müssen die Herren Autoren belastet werden.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. Clusius, München, Sophienstraße 11, bzw.
Herrn Prof. Dr. C. Wagner, Darmstadt, Technische Hochschule, Institut für anorganische und physikalische Chemie.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt an den Verlag zu senden!

Assoziation und Solvatation bei Cellulosederivaten in organischen Flüssigkeiten I (osmotische Messungen).

Von

Erwin Steurer.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 25. 7. 41.)

Um die Zusammenhänge zwischen Lösungszustand und zwischenmolekularen Kräften bei den Hochpolymeren kennen zu lernen, wird an Ergebnisse über den Lösungszustand und die zwischenmolekulare Kraftwirkung bei niedermolekularen Stoffen angeknüpft, im besonderen an Erscheinungen von Übermolekülbildung bei Äthanol in schwach und stark entassoziierenden Lösungsmitteln. Als Beispiel für die zwischenmolekulare Kraftwirkung in der Lösung eines hochmolekularen Stoffes wird der Lösungszustand von Äthylcellulose durch osmotische Messungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln untersucht. Die verwendete Äthylcellulose (51% OC_2H_5) ist in den stark entassoziierend wirkenden Lösungsmitteln Chloroform, Dioxan, *m*-Kresol und Benzylalkohol molekular gelöst, neigt dagegen in den schwach entassoziierend wirkenden Lösungsmitteln Cyclohexan, Benzol, Toluol und *m*-Xylol zu Übermolekülbildung. Zusätze von polaren Stoffen wie Äthanol und Aceton zu den übermolekularen Lösungen verschieben das Gleichgewicht zwischen Mehrfach- und Einfachmolekülen der Äthylcellulose zu gunsten der Einfachmoleküle. Die Ergebnisse über die Assoziation von Äthylcellulose werden mit Ergebnissen bei Äthanol verglichen. Das kryoskopische Verhalten der dem hochmolekularen Äther entsprechenden niedermolekularen Äther Tetramethylmethylglukosid und Trimethylmethylglukosid legt die Annahme nahe, daß für die Übermolekülbildung der Äthylcellulose die Gegenwart der freien *OH*-Gruppen in der nicht völlig äthylierten Cellulose (ber. 54·8% OC_2H_5) zu berücksichtigen ist.

1. Einleitung.

Über den Zusamenhang von Löslichkeit und Lösungszustand bei Hochpolymeren mit den zwischenmolekularen Kräften des Lösungsmittels und der gelösten Substanz ist noch wenig bekannt. Berücksichtigt man zunächst die bisherigen Ergebnisse über die Bindungskräfte zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz bei den vielfach untersuchten Celluloseestern und -äthern in organischen Lösungsmitteln, so haben A. HIGHFIELD[1]) und E. W. MARDLES[2]) die Vorstellung entwickelt, daß die Auflösung durch eine Abstimmung der Dipolkräfte des Lösungsmittels gegenüber denen der Ester- und

[1]) A. HIGHFIELD, Z. physik. Chem. (A) **124** (1926) 245. [2]) E. W. MARDLES, Kolloid-Z. **49** (1929) 4.

Äthergruppen bzw. der nicht völlig substituierten Derivate bedingt sei. Ein exakter Beweis für die Bindung von Lösungsmittelmolekülen an Estergruppen in Cellulose sowie eine quantitative Bestimmung der Zahl der aufgenommenen Lösungsmittelmoleküle ist von K. Hess und Mitarbeitern[1]) durch Röntgenversuche im Zusammenhang mit Brechungsindexbestimmungen durchgeführt worden. Hinsichtlich des Lösungszustandes der gelösten hochmolekularen Substanzen stehen sich die beiden extremen Annahmen gegenüber, nach denen z. B. in den Celluloseester- und -ätherlösungen entweder ausschließlich Moleküle vorliegen (molekulare Lösungen), d. h. also daß die entassoziierenden Kräfte des Lösungsmittels in allen Fällen ausreichen würden, um die zwischenmolekularen Bindungen der hochmolekularen Substanzen völlig zu lösen oder übermolekulare Verbände vorliegen, bei denen die zwischenmolekularen Bindungen nicht oder nur teilweise gelöst worden sind (micellare Lösungen, Existenz von Übermolekülen).

In Ermangelung einer noch fehlenden theoretischen Grundlage, von der aus sich die Lösungserscheinungen (insbesondere „Löslichkeit" und Lösungszustand) hochmolekularer Stoffe übersehen lassen, haben Wo. Ostwald und seine Schule[2]) versucht, auf empirischem Wege Maßzahlen zu gewinnen, um in dieses vorerst noch unübersichtliche Gebiet eine gewisse Ordnung zu bringen. Durch Heranziehung von Dielektrizitätskonstante (ε), Dipolmoment (μ) und Oberflächenspannung (σ) finden sie in dem Quotienten μ^2/ε einen Ausdruck, der ebenso wie σ in einer gesetzmäßigen Beziehung zum Lösungsvermögen eines Lösungsmittels gegenüber den Cellulosederivaten steht und durch den auch Voraussagen über den Grad der lösenden Kraft (vollständige Lösung, unvollständige Lösung, Quellung) ermöglicht werden.

Um die Zusammenhänge zwischen Löslichkeit und Lösungszustand mit den zwischenmolekularen Kräften der hochmolekularen Stoffe besser kennen zu lernen, ist es zweckmäßig, an die experimentellen Grundlagen und theoretischen Vorstellungen bei den Lösungen übersichtlicher niedermolekularer Stoffe anzuknüpfen und zu prüfen, inwieweit die hierbei gefundenen Gesetzmäßigkeiten über zwischen-

---

[1]) K. Hess, C. Trogus und T. Tomonari, Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 351; **17** (1932) 241. M. Wadano, C. Trogus und K. Hess, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 159, 183. [2]) Wo. Ostwald und H. Ortloff, Kolloid-Z. **59** (1932) 25. W. L. Moll, Kolloid-Beih. **49** (1939) 1. M. Takei und H. Erbring, Kolloid-Z. **94** (1941) 312.

molekulare Kraftwirkung und Lösungszustand bzw. Löslichkeit auf die komplizierteren Fälle der Lösung von Hochmolekularen übertragbar sind.

Im folgenden sollen die Untersuchungen bei den hochmolekularen Stoffen zunächst auf den Lösungszustand, auf den sich auch der größere Teil der Arbeiten bei den niedermolekularen Stoffen bezieht[1]), beschränkt werden, während der Zusammenhang zwischen Löslichkeit und zwischenmolekularen Kräften einer Substanz der molekularen Deutung noch weniger zugänglich ist[2]). Auf eine Behandlung der Beziehung zwischenmolekularer Kräfte zur „Löslichkeit" muß vorerst auch deshalb verzichtet werden, weil bei den Hochpolymeren diese Größe nicht wie bei den normalen niedermolekularen Stoffen exakt bestimmbar ist, da der Übergang von festem Stoff zur Lösung über die Zwischenphase der Quellung gleitend erfolgt.

Untersuchungen an Lösungen niedermolekularer Stoffe haben gezeigt, daß sowohl Dipolkräfte (bzw. Wasserstoffbindungen) als auch Dispersionskräfte der Moleküle zur Bildung von Übermolekülen führen können. Dabei neigen Stoffe, deren Moleküle sterisch leicht zugängliche, stark polare Gruppen tragen, wie z. B. die Alkohole, Ketone und Fettsäuren, zur Dipolassoziation (oder Assoziation durch Wasserstoffbindung), während Stoffe mit großen unpolaren Gruppen, wie z. B. Kohlenwasserstoffketten, zur Übermolekülbildung durch Dispersionskräfte führen. Beide Arten von Übermolekülbildung erfahren durch die entassoziierende Wirkung der Moleküle des Lösungspartners eine starke Beeinflussung, und zwar in erster Näherung in dem Sinne, daß Übermoleküle, die durch Dispersionskräfte gebildet werden, nur durch Lösungsmittel mit starken Dispersionskräften zerfallen, während umgekehrt Übermoleküle, die auf Grund von Dipolkräften bzw. Wasserstoffbindungen gebildet werden, nur durch Lösungsmittel mit Dipolkräften bzw. Wasserstoffbindungen, und nicht durch Lösungsmittel mit Dispersionskräften zerfallen. Übermoleküle, die durch Dispersionskräfte gebildet werden, sind bisher nur bei Wasser als Lösungsmittel beobachtet worden, während Dipolübermoleküle, insbesondere die der Alkohole und Säuren (bei denen wahrscheinlich außer den Dipolkräften starke Wasserstoffbindungen wirk-

[1]) Vgl. bei G. Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. Stuttgart: Enke 1937. [2]) Vgl. dazu H. G. Trieschmann, Z. physik. Chem. (B) 39 (1938) 218.

sam werden), in einer größeren Zahl von unpolaren und schwach polaren organischen Flüssigkeiten beständig sind. Andere Stoffe, wie die Äther und Ester, bilden praktisch keine Übermoleküle, selbst in schwach entassoziierenden Lösungsmitteln.

Als quantitatives Maß für die entassoziierende Wirkung eines Lösungsmittels auf Übermoleküle kommen vor allem drei Größen in Betracht:

1. Der Konzentrationsbereich des gelösten Stoffes, bei dem vorwiegend Einfachmoleküle vorliegen. So haben sich beispielsweise für Äthanol in den angegebenen Lösungsmitteln folgende Konzentrationen ergeben[1]), bei denen Übermolekülbildung nachweisbar zu werden beginnt:

C_6H_6	CS_2	C_6H_{14}	C_6H_{12}	
0·08	0·03	0·015	0·01	Mol Äthanol/Liter

Aus der Zusammenstellung geht hervor, daß die entassoziierende Kraft der Lösungsmittel gegenüber Äthanol von Benzol zu Cyclohexan hin abnimmt.

2. Die mittlere Zähligkeit f (Assoziationsfaktor) der Übermoleküle bei einer bestimmten Konzentration des assoziierenden Stoffes. In Abb. 1 sind beispielsweise die Zähligkeiten der Äthanolübermoleküle in Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff, *p*-Xylol, Benzol, Bromoform und Dioxan in Abhängigkeit von der Äthanolkonzentration wiedergegeben, woraus hervorgeht, daß die entassoziierende Wirkung von Dioxan zu Cyclohexan hin abfällt[2]).

3. Die Bindefestigkeit der Solvathülle bzw. die Zahl der das gelöste Teilchen solvatisierenden Lösungsmittelmoleküle. So nimmt z. B. die Solvatationswärme beim Äthanol in der bereits unter 1. erwähnten Reihenfolge der Lösungsmittel ab[3]):

C_6H_6	CCl_4	CS_2	C_6H_{14}	C_6H_{12}	
4·5	3·5	3	2·5	2 bis 2·5	kcal/Mol

[1]) E. Steurer und K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 114. Bei hinreichend großer Verdünnung zerfallen die Übermoleküle assoziierender Stoffe selbst dann, wenn keinerlei entassoziierender Mischungspartner mehr vorhanden ist, wie z. B. im Gasraum. [2]) Von K. L. Wolf, H. Dunken und K. Merkel (Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 287) wurde unlängst gezeigt, daß die Übermolekülbildung in den verschiedenen Lösungsmitteln zu chemischen Gleichgewichten zwischen mehreren Arten von Übermolekülen und Einfachmolekülen führt, auf die das Massenwirkungsgesetz anwendbar ist. [3]) K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 273.

In der vorliegenden Untersuchung wird als Beispiel für einen hochmolekularen Stoff Äthylcellulose gewählt, weil dieser Äther einerseits in sehr verschiedenartigen organischen Lösungsmitteln löslich ist und andererseits auf Grund von Viscositätsmessungen von H. STAUDINGER und F. REINECKE[1]) angenommen worden ist, daß dieser Äther Übermolekülbildung zeigt. Der Lösungszustand wurde durch osmotische Messungen in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur für eine größere Reihe von Lösungsmitteln bestimmt, wobei sowohl schwach entassoziierende Lösungsmittel (Cyclohexan, Benzol, Toluol, *m*-Xylol) als auch stark entassoziierende Lösungsmittel (Chloroform, *m*-Kresol, Benzylalkohol, Dioxan) herangezogen wurden. Ferner wurde der Einfluß polarer Stoffe auf die Übermolekülbildung in Form von Zusätzen zu dipolfreiem Lösungsmittel untersucht.

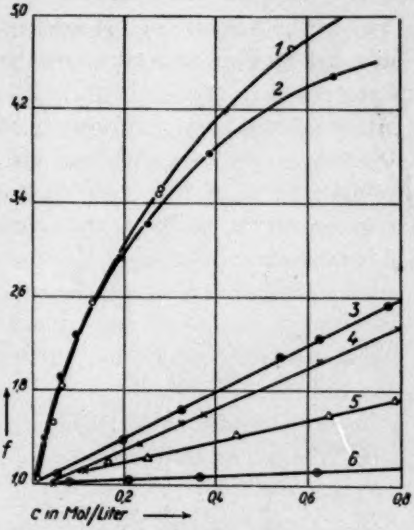


Abb. 1. Mittlere Zähligkeit f der Übermoleküle von Äthanol in Cyclohexan (1), Tetrachlorkohlenstoff (2), *p*-Xylol (3), Benzol (4), Bromoform (5) und in Dioxan (6); kryoskopische Bestimmungen.

2. Versuchsergebnisse.

Ausgangsmaterial und Untersuchungsmethode. Es wurde eine technische Äthylcellulose[2]) mit einem Äthoxylgehalt von 51·0% OC_2H_5 (Glührückstand unter 0·1%) verwendet, die vor den Messungen 2 Stunden im Vakuum über P_2O_5 bei 100° getrocknet worden war. Zur Bestimmung des osmotischen Druckes wurden Membranosmometer in der von G. V. SCHULZ[3]) vorgeschlagenen Ausführungsform benutzt. Als Membrane dienten im wesentlichen „Ultra-Zellafilter, feinst" der Membrangesellschaft Göttingen. Bei

[1]) H. STAUDINGER und F. REINECKE, Liebigs Ann. Chem. **535** (1938) 47.

[2]) Der I.G. Farbenindustrie, Werk Elberfeld, und insbesondere Herrn Dr. OTTO LEUCHS sei für die freundliche Überlassung des Präparates vielmals gedankt.

[3]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317.

diesen ergab sich für das verwendete Präparat die durch die Membran diffundierende Menge zu etwa 0·3% der Einwaage.

Osmotische Bestimmung der Teilchengröße von Äthylcellulose in verschiedenen Lösungsmitteln. Während der osmotische Druck (p) bei niedermolekularen Substanzen im Bereich niederer Konzentrationen meist entsprechend dem VAN 'T HOFFschen Gesetz mit zunehmender Konzentration direkt proportional oder bei Übermolekülbildung schwächer als proportional ansteigt, so daß der Wert p/c für diesen Meßbereich konstant bleibt bzw. kleiner wird, beobachtet man bei hochmolekularen Substanzen vielfach mit der Konzentration ansteigende Werte für p/c, d. h. mit zunehmender Konzentration scheinbar abnehmende Molekulargewichte. Diese von dem verwendeten Lösungsmittel abhängige Erscheinung ist von WO. OSTWALD[1]) auf eine Wechselwirkung zwischen der gelösten Substanz und dem Lösungsmittel zurückgeführt worden. Um daher den wahren, vom Lösungsmittel unabhängigen osmotischen Druck der gelösten Substanz zu bestimmen, ist es auf Grund eines Vorschlages von WO. OSTWALD üblich geworden, die p/c-c-Kurve auf die Konzentration $c=0$ zu extrapolieren, da sich dieser Wert in zahlreichen Fällen als unabhängig vom Lösungsmittel erwiesen hat. G. V. SCHULZ[2]) hat diesen Einfluß des Lösungsmittels dadurch eliminiert, daß er in die VAN 'T HOFFsche Formel ein Korrekturglied s einführte, das es gestattet, aus jedem Meßwert unmittelbar die Molekülgröße zu bestimmen, die der Molekülgröße für $\lim p/c_{c\to 0}$ entspricht ($M=cRT/p(1-cs)$).

In Abb. 2 ist die Abhängigkeit der p/c-Werte von der Äthylcellulosekonzentration c für Benzol—Äthanol (90:10 Volum-%, Kurve 1), Chloroform (Kurve 2) und Dioxan (Kurve 3) wiedergegeben, woraus hervorgeht, daß auch bei der verwendeten Äthylcellulose in stark entassoziierenden Lösungsmitteln trotz der vom Lösungmittel abhängigen verschiedenen Neigung der p/c-Kurven die Limes p/c-Werte in einem Punkt zusammenlaufen. Aus diesem Limeswert ($p/c=0{\cdot}380$), der sich auch aus den Lösungen in m-Kresol, Benzylalkohol und anderen Benzol—Äthanol-Gemischen ergibt, errechnet sich nach VAN 'T HOFF eine Teilchengröße von 48100, die mit großer Wahrscheinlichkeit die Größe der monomeren Moleküle der verwendeten Äthylcellulose darstellt. Bei Verwendung von schwach

[1]) WO. OSTWALD, Kolloid-Z. **49** (1929) 60. [2]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **158** (1932) 273.

entassoziierenden Lösungsmitteln, wie Benzol (Kurve 5 in Abb. 2) und Toluol (Kurve 4), liegen die Verhältnisse offensichtlich anders, indem bereits bei verhältnismäßig hohen Konzentrationen der p/c-Wert unter dem limes p/c-Wert für die stark entassoziierenden Lösungsmittel liegt. Diese Erscheinung beweist, daß in Benzol und Toluol im Gegensatz zu dem Verhalten in stark entassoziierenden Lösungsmitteln eine ausgeprägte Übermolekülbildung der Äthylcellulose vorliegt. Aus den niedrigsten p/c-Werten in Benzol und Toluol (Kurven 4 und 5) ergibt sich für Benzol ein Molekulargewicht

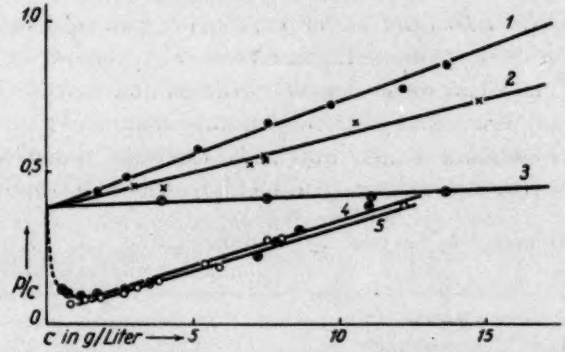


Abb. 2. Konzentrationsabhängigkeit von p/c bei Äthylcellulose in Benzol—Äthanol (90:10 Volum-%, Kurve 1), Chloroform (Kurve 2), Dioxan (Kurve 3), Toluol (Kurve 4) und Benzol (Kurve 5).

der Äthylcellulose von etwa 180000 bzw. für Toluol 140000 entsprechend einer Zusammenlagerung aus etwa 3 bis 4 Einfachmolekülen der Größe 48000.

Es fällt auf, daß bei Toluol nach dem normalen gleichförmigen Abfall der p/c-Werte mit abnehmender Konzentration unterhalb etwa 1·5 g/l ein schwach, aber deutlich ausgeprägter Anstieg für diese Werte beobachtet wird, was sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß im Gebiet geringster Konzentration auch in dem schwach entassoziierenden Toluol ein Zerfall der Übermoleküle eintritt (vgl. den gestrichelten Teil der Kurve 4 in Abb. 2). Diese Folgerung entspricht durchaus der Erwartung, daß bei hinreichend großer Verdünnung des gelösten Stoffes die Übermoleküle assoziierender Substanzen auch in schwach entassoziierenden Medien zerfallen. In Benzol konnte ein ähnlicher Anstieg wie im Falle der Toluollösung nicht gefaßt werden, da hier der Zerfall der Übermoleküle offenbar bei noch

niederen Konzentrationen erfolgt. Toluol hat also nach der osmotischen Messung bei Äthylcellulose eine stärker entassoziierende Wirkung als Benzol. Aus dem Vergleich des Verhaltens in Benzol und Toluol geht hervor, daß die Grenzkonzentration für die Existenz der Übermoleküle bzw. der Konzentrationsbereich, in dem vorwiegend Einfachmoleküle vorliegen, eine für das Lösungsmittel charakteristische Größe ist, und daß man in dieser Grenzkonzentration ein Maß für die entassoziierende Wirkung eines Lösungsmittels auch im Fall einer hochmolekularen Substanz erblicken kann.

Die Ergebnisse der osmotischen Messungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Dabei sind außer den in Abb. 2 angegebenen Lösungsmitteln noch die Ergebnisse für *m*-Kresol, Benzylalkohol, Tetrachlorkohlenstoff, *m*-Xylol sowie Benzol—Äthanol und Benzol—Aceton bei verschiedenen Mischungsverhältnissen aufgenommen[1]). In Tabelle 1, Nr. 1 bis 7, bedeutet P den Polymerisationsgrad, der sich aus dem nach VAN 'T HOFF berechneten Molekulargewicht M für lim $(p/c)_{c\to 0}$

Tabelle 1. Osmotisch bestimmte Teilchengröße von Äthylcellulose (51·0% OC_2H_5) in verschiedenen Lösungsmitteln.

Nr.	Lösungsmittel	°C	$(p/c)_{c\to 0}$ bzw. $c \sim 1$ g/l	M	P	f
1	Chloroform	20	0·380	48 100	197	1·00
		30	0·385	49 100	201	1·02
2	Tetrachlorkohlenstoff	20	0·385	47 400	194	0·98
3	Dioxan	20	0·375	48 700	199	1·01
4	*m*-Kresol	20	0·380	48 100	197	1·00
5	Benzylalkohol	20	0·390	46 800	192	0·98
6	Benzol—Äthanol (99·75:0·25, 99:1, 90:10, 95:5, 70:30, 50:50 Volum-%)	20	0·380	48 100	197	1·00
7	Benzol—Aceton (50:50 Volum-%)	20	0·380	48 100	197	1·00
8	Benzol—Hexan (80:20 Volum-%)	20	0·310	59 000	242	$1{\cdot}2_3$
9	Benzol—Aceton (95:5 Volum-%)	20	0·250	73 000	300	1·5
10	Cyclohexan	30	0·170	111 000	455	2·3
11	Toluol	20	0·130	141 000	577	2·9
12	*m*-Xylol	20	0·100	183 000	750	3·8
13	Benzol	20	0·100	183 000	750	3·8
		30	0·115	159 000	650	3·3

[1]) Bromoform, das im Vergleich mit den Ergebnissen der Abb. 1 noch von Interesse gewesen wäre, eignete sich für die osmometrischen Messungen an Äthylcellulose nicht, da sich das Bromoform bei der langen Versuchsdauer zersetzte.

ergibt ($P = M/M_g$, wobei M_g das Grundmolekulargewicht der verwendeten Äthylcellulose bedeutet). Bei Nr. 8 bis 13 ist demgegenüber P aus dem jeweils niedrigsten Wert für p/c berechnet worden.

Aus dem mitgeteilten Versuchsmaterial ergibt sich, daß die Übermolekülbildung außerordentlich stark von der Natur des Lösungsmittels abhängt und bei Annahme molekularer Lösung (Zähligkeit $f=1$) in Chloroform in den schwach entassoziierenden Lösungsmitteln Benzol-Aceton, Cyclohexan, *m*-Xylol, Toluol, Benzol und Benzol—Hexan zu Übermolekülen aus 2 bis 4 Äthylcellulosemolekülen führt.

Einfluß der Äthylcellulosekonzentration auf die Größe der Übermoleküle. Eine exakte Angabe der Übermolekülgröße in Abhängigkeit von der Konzentration ist nicht möglich, da die Größe des osmotischen Druckes durch die einander entgegengesetzt wirkenden und schwierig zu trennenden Einflüsse von Assoziation und Solvatation bestimmt wird. Aus Abb. 2, Kurve 4, kann man für die Lösung in Toluol nur qualitativ folgern, daß im Bereich sehr niederer Konzentrationen (zwischen 0 und 1·0 g/l) die Assoziation der Äthylcellulose mit zunehmender Konzentration stark ansteigen muß. Wie weit sich aber oberhalb von 1·0 g/l der Assoziationsgrad mit zunehmender Konzentration noch ändert, läßt sich mit Sicherheit nicht angeben. Nach dem Kurvenverlauf oberhalb dieser Konzentration, der sich nicht wesentlich von dem Verlauf der Kurven 1 und 2 in Abb. 2 unterscheidet, kann man höchstens erwarten, daß eine weitere Erhöhung der Zähligkeit der Übermoleküle in Toluol mit zunehmender Konzentration (wenn überhaupt) in etwa gleichem Maße erfolgt wie in Chloroform oder in Benzol—Äthanol.

Etwas günstiger für die Beurteilung der Konzentrationsabhängigkeit der Übermolekülbildung liegen die Verhältnisse in Benzol—Äthanol. In Abb. 3, Kurve 1, ist der Verlauf der p/c-Werte in Abhängigkeit von der Konzentration für das Gemisch von Benzol—Äthanol (99·7:0·3 Volum-%) wiedergegeben. Danach ist p/c bis 7 g/l konstant und steigt oberhalb dieser Konzentration geradlinig an. Es ist nicht wahrscheinlich, daß in dem horizontalen Kurvenast eine strenge Gültigkeit des VAN 'T HOFFschen Gesetzes besteht, d. h. daß der osmotische Druck nicht durch Solvatation beeinflußt wird. Der geradlinige Anstieg der p/c-Kurve oberhalb dieser Konzentration zeigt vielmehr, daß in diesem System der osmotische Druck wie in allen anderen Fällen auch durch die Solvatation beeinflußt ist. Da

die Annahme unverständlich wäre, daß die Solvatation unterhalb dieser Konzentration keine Rolle spielt, so bleibt für den geradlinigen Verlauf der p/c-Kurve nur die Annahme übrig, daß dieser Verlauf durch Überlagerung von solvatisierender Wirkung des Lösungsmittels und assoziierender Wirkung der Äthylcellulose zustande kommt, d. h. daß der Assoziationsgrad der Äthylcellulose in Benzol—Äthanol zwischen 0 und 7 g/l ansteigt und dann oberhalb 7 g/l wahrscheinlich konstant bleibt. Die Folgerung wird durch den Verlauf der p/c-Kurven bei anderen Mischungsverhältnissen Benzol—Alkohol bestätigt (vgl. Kurve 2 bis 5 in Abb. 3), indem bei diesen Mischungsverhältnissen

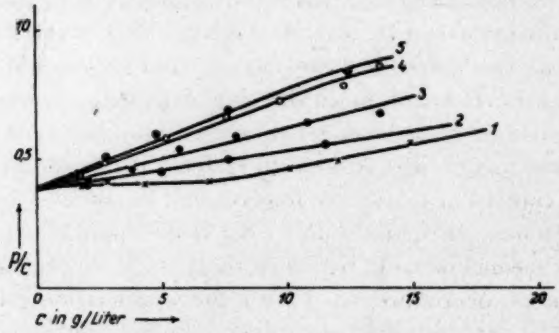


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit von p/c bei Äthylcellulose (51·0% OC_2H_5) in Benzol bei Gegenwart von Äthanol (Kurve 1 0·25 Volum-% Äthanol, Kurve 2 1 Volum-% Äthanol, Kurve 3 5 Volum-% Äthanol, Kurve 4 10 Volum-% Äthanol, Kurve 5 50 Volum-% Äthanol).

die p/c-Kurven wieder den erwarteten Verlauf zeigen und das horizontale Kurvenstück fortfällt. Die den Meßpunkten im horizontalen Kurvenast entsprechenden Molekulargewichte ergeben sich in erster Näherung aus den Schnittpunkten der durch diese Meßpunkte gelegten Parallelen zu dem ansteigenden Kurvenast mit der Ordinate. Die Durchführung dieser Bestimmung führt zu den in Tabelle 2 zusammengestellten Werten für die Zähligkeit der Übermoleküle in Abhängigkeit von der Konzentration (vgl. auch Kurve 3 in Abb. 4). Danach steigt die Teilchengröße der Äthylcellulose von 48000 ($P=197$) auf 70000 ($P=287$).

Ähnlich wie bei Benzol—Äthanol (99·7:0·3 Volum-%) liegen die Verhältnisse bei Benzol—Aceton (80:20 Volum-%), wenngleich die Unterteilung der p/c-Kurve in einen horizontalen und einen ansteigenden Kurvenast weniger deutlich wie im Falle von Benzol—

Tabelle 2. Osmotisch bestimmte Teilchengröße von Äthylcellulose in Benzol—Äthanol und Benzol—Aceton in Abhängigkeit von der Cellulosekonzentration der Lösungen.

Nr.	Lösungsmittel	Konzentration c in g/l	p/c	M	$P_{(c\to 0)}$	f
1	Benzol—Äthanol	$<1{\cdot}0$	0·380	48100	197	1·000
	(99·75 : 0·25 Volum-%)	1·72	0·375	48700	200	1·015
		2·79	0·360	50800	208	1·055
		4·26	0·325	56300	231	1·17
		6·90	0·270	67800	278	1·41
		$>7{\cdot}0$	$\sim$0·260	$\sim$70200	$\sim$287	$\sim$1·46
2	Benzol—Aceton	$<0{\cdot}5$	0·380	48100	197	$1{\cdot}00_0$
	(80 : 20 Volum-%)	0·92	0·370	49400	203	$1{\cdot}03_1$
		1·19	0·362	50500	207	$1{\cdot}05_1$
		1·92	0·350	52200	214	$1{\cdot}08_5$
		3·31	0·325	56200	230	1·17
		5·14	0·305	59800	245	1·24
		$>5{\cdot}5$	$\sim$0·295	$\sim$62000	$\sim$255	1·30

Äthanol ist. Die Teilchengröße der Äthylcellulose steigt danach in Benzol—Aceton (80:20 Volum-%) von 48000 auf 62000 (vgl. Tabelle 2, Nr. 2).

In der von G. V. Schulz angegebenen Berechnungsweise der Teilchengröße (vgl. S. 6) kommt der anormale Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes in Benzol—Äthanol (99·7:0·3 Volum-%) und Benzol—Aceton (80:20 Volum-%) dadurch zum Ausdruck, daß die s-Funktion sich nicht wie im Falle eines gleichbleibenden Lösungszustandes im logarithmischen Koordinatensystem durch eine einzige Gerade darstellen läßt, sondern in zwei voneinander getrennt verlaufende Gerade verschiedener Neigung zerfällt.

Einfluß der Temperatur auf die Übermolekülgröße. Messungen der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes der Äthylcellulose-Lösungen wurden bisher in Chloroform und Benzol bei 20° und 30° vorgenommen. Während sich die Teilchengröße in Chloroform bei 20° und 30° als praktisch konstant erwies ($M=48100$ bei 20° und $M=49100$ bei 30°), wurde in Benzol eine starke Abhängigkeit der Teilchengröße von der Temperatur festgestellt. Bei 20° ergab sich in Benzol $M=183000$ ($P=750$) und bei 30° $M=159000$ ($P=650$). Während also im Gebiet der Einfachmolekülbildung kein bzw. ein sehr schwach negativer Temperaturkoeffizient des osmotischen Druckes

beobachtet wird, besteht im Gebiet der Übermolekülbildung eine recht erhebliche Temperaturabhängigkeit.

Einfluß polarer Stoffe auf die Übermolekülgröße. Ähnlich wie die Temperaturerhöhung führt ein Zusatz polarer Stoffe zu den Lösungen der assoziierenden Äthylcellulose zu einer Erniedrigung des Assoziationsgrades der Übermoleküle. Es wurde der osmotische Druck von Lösungen der Äthylcellulose in verschiedenen Gemischen von Benzol—Äthanol und Benzol—Aceton bestimmt. Dabei zeigte sich, daß die Äthylcellulose in einem Benzol—Alkohol-Gemisch, das nur 0·3% Alkohol enthält, bei Konzentrationen unter 1 g/l bereits völlig entassoziiert ist (Abb. 3), also einen Polymerisationsgrad aufweist, der mit dem in Chloroform gemessenen identisch ist. In Gemischen mit höherem Äthanolgehalt (bis zu 50% Äthanol) tritt erwartungsgemäß keine weitere Änderung des Polymerisationsgrades der Äthylcellulose ein.

Wesentlich verschieden von Äthanol verhält sich der Mischungspartner Aceton gegenüber den Übermolekülen der Äthylcellulose. In einer Mischung von 95% Benzol mit 5% Aceton sind noch mindestens 40% der Äthylcellulose assoziiert (bei Annahme von Einfach- und Zweifachmolekülen in der Lösung). Erst bei einer Mischung von 80% Benzol mit 20% Aceton wird bei kleinen Konzentrationen der monomolekulare Zustand der Äthylcellulose erreicht. Zur Entassoziation der Cellulosemoleküle ist also im Vergleich zu Äthanol etwa die 50fache Menge Aceton notwendig.

3. Folgerungen und weitere Versuchsergebnisse.

Aus den Versuchen an Äthylcellulose geht zunächst hervor, daß ein Lösungsmittel, das sich gegenüber niedermolekularen Substanzen als stark entassoziierend erweist, auch bei dem Celluloseäther stark entassoziierend wirkt, während in schwach entassoziierend wirkenden Lösungsmitteln ähnlich wie bei niedermolekularen Stoffen Übermoleküle gebildet werden. Die Ergebnisse über die Konzentrationsabhängigkeit der Assoziation und über die Empfindlichkeit der Übermoleküle gegenüber dem Einfluß der Temperatur sowie dem Zusatz polarer entassoziierender Lösungsmittel entsprechen den Ergebnissen bei niedermolekularen assoziierenden Stoffen, wie z. B. den Fettsäuren und Alkoholen. Es fällt jedoch auf, daß bereits sehr geringe Mengen Äthanol genügen, um das Gleichgewicht zwischen Mehrfach- und Einfachmolekülen der Äthylcellulose zugunsten der Einfachmoleküle zu verschieben.

Für einen genaueren quantitativen Vergleich reicht indessen das Versuchsmaterial noch nicht aus. Die in Tabelle 3 zusammengestellten Ergebnisse über die Assoziation von Äthylcellulose im Vergleich mit dem Verhalten von Äthanol in verschiedenen Lösungsmitteln zeigen, inwieweit eine Übereinstimmung zwischen hoch- und niedermolekularen Stoffen in Betracht kommt. Hinsichtlich der Größe der entassoziierenden Kraft der Lösungsmittel bestehen zwischen hoch- und niedermolekularen Stoffen offenbar Unterschiede. So wird z. B. bei den schwach entassoziierenden Lösungsmitteln Benzol und Cyclohexan, bei denen für Äthanol und Äthylcellulose vergleichbare Angaben über die Zähligkeit der Übermoleküle vorliegen, zwar in beiden Fällen starke Übermolekülbildung gefunden, es besteht jedoch insofern ein Unterschied, als Benzol gegenüber Äthanol stärker entassoziierend wirkt als Cyclohexan (Zähligkeit in Cyclohexan bei 0·4 Mol/l $f = 4{\cdot}10$ gegenüber in Benzol $f = 1{\cdot}64$), während gegenüber Äthylcellulose umgekehrt Benzol schwächer entassoziierend wirkt als Cyclohexan (in Benzol $f = 3{\cdot}8$, in Cyclohexan $f = 2{\cdot}3$). Ferner fällt auf, daß Äthylcellulose in Tetrachlorkohlenstoff (vgl. Tabelle 1) keine Assoziation zeigt, während Alkohol in diesem Lösungsmittel (Kurve 2 in Abb. 1) eine sehr ausgeprägte Übermolekülbildung aufweist.

Tabelle 3. Zähligkeiten (f) für die Molekülgröße von Äthylcellulose in organischen Lösungsmitteln im Vergleich mit Äthanol.

bstanz	Konzentration	Dioxan		Toluol		Benzol		Xylol		Tetrachlorkohlenstoff		Cyclohexan	
		f	°C	f	°C	f	°C	f	°C	f	°C	f	°C
hanol	0·4 Mol/l	1·08	~ 10	—	—	1·64	~ 5	1·80 (*p*-Xylol)	~ 13	3·86	~ − 23	4·10	~ 5
thyl-lulose	> 1 g/l	1·0	20	3·2	20	3·8 3·3	20 30	3·8 (*m*-Xylol)	20	1·0	20	2·3	20

Ein weiterer Unterschied zwischen der hochmolekularen Äthylcellulose und den niedermolekularen Stoffen schien zunächst darin zu bestehen, daß im Gegensatz zu dem hochmolekularen Celluloseäther niedermolekulare Äther auch in schwach entassoziierenden Lösungsmitteln infolge ihrer geringen zwischenmolekularen Bindeenergien (1 bis 2 kcal je Mol Äther gegenüber 8 kcal z. B. bei $-OH$) keine Übermolekülbildung zeigen. Um in diesem Zusammenhang noch schärfer mit der Äthylcellulose vergleichbare niedermolekulare Beispiele heranzuziehen, wurde die Molekülgröße von Tetra-

methyl-methylglukosid und 2,3,6-Trimethyl-methylglukosid in Abhängigkeit von der Konzentration in Benzol kryoskopisch bestimmt. Das Ergebnis ist für das Wesen der Übermolekülbildung von Äthylcellulose von besonderer Bedeutung. Während Tetramethyl-methylglukosid keinerlei Neigung zur Bildung von Übermolekülen in Benzol zeigt (Kurve 1 in Abb. 4), tritt bei dem Trimethyl-methylglukosid deutlich Übermolekülbildung auf (Kurve 2). Hieraus geht hervor, daß die Übermolekülbildung bei Trimethyl-methylglukosid auf die Gegenwart der in dieser Substanz anwesenden Alkoholgruppe (1 *OH*-

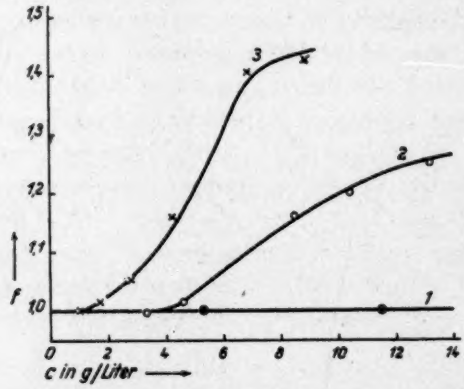


Abb. 4. Mittlere Zähligkeit f der Übermoleküle von Tetramethyl-methylglucosid (Kurve 1) und 2,3,6-Trimethyl-methylglucosid (Kurve 2) in Benzol und Äthylcellulose (51·0% OC_2H_5) in Benzol—Aceton (80:20 Volum-%, Kurve 3). Kurve 1 und 2 nach kryoskopischer Bestimmung (Meßtemperatur etwa 5°), Kurve 3 nach osmotischer Bestimmung (Meßtemperatur 20°).

Gruppe auf 4 OCH_3-Gruppen) zurückgeführt werden muß. Damit ist die Annahme nahegelegt, daß auch für die Übermolekülbildung bei der Äthylcellulose die Gegenwart der freien *OH*-Gruppen berücksichtigt werden muß.

Entsprechend dem Äthoxylgehalt von 51·0% OC_2H_5 (ber. für Triäthylcellulose 54·8% OC_2H_5) kommen in dem verwendeten Äthylcellulosepräparat auf 9 OC_2H_5-Gruppen 1 *OH*-Gruppe. Aus dem Vergleich der Kurven 2 und 3 in Abb. 4 geht hervor, daß die Übermolekülbildung bei der Äthylcellulose mit zunehmender Konzentration erheblich stärker zunimmt als im Falle von Tetramethylglukose, obwohl die Zahl der *OH*-Gruppen im Verhältnis zu den Äthergruppen bei Äthylcellulose nur etwa halb so groß ist als im Falle des Glukose-

äthers. Diese stärkere Neigung zur Übermolekülbildung bei Äthylcellulose ist wohl auf einen Einfluß der Molekülgröße zurückzuführen.

4. Schlußwort.

Die vorliegende Untersuchung läßt erkennen, daß die Ergebnisse über den Lösungszustand niedermolekularer Stoffe eine geeignete Ausgangsstellung darstellen, um die Lösungserscheinungen auch bei den komplizierten organischen Hochmolekularen zu übersehen und, wie es bei der Übermolekülbildung der Äthylcellulose gezeigt worden ist, bis in weitgehende Einzelheiten verständlich zu machen. Die Untersuchung weiterer Fälle wird zeigen, inwieweit die erörterten Gesichtspunkte für das vielgestaltige Gebiet der Hochmolekularen verallgemeinert werden dürfen.

Herrn Professor K. Hess danke ich herzlich für die freundliche Unterstützung der Arbeit sowie für wertvolle Ratschläge, Fräulein H. Wortmann für ihre freundliche Hilfe bei den Messungen.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abt. Hess.

Assoziation und Solvatation bei Cellulosederivaten in organischen Flüssigkeiten II (viscosimetrische Messungen).

Von

Erwin Steurer.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 25. 7. 41.)

Im Anschluß an osmotische Messungen über den Lösungszustand von Äthylcellulose (vorangehende Mitteilung) wird das viscosimetrische Verhalten von Äthylcelluloselösungen untersucht. Unterschiede im Temperaturkoeffizienten der Viscosität bei übermolekularer und molekularer Lösung lassen sich durch die osmotisch nachgewiesene Übermolekülbildung verständlich machen. Die Abhängigkeit der Viscosität vom Mischungsverhältnis schwach und stark entassoziierend wirkender Lösungsmittelkomponenten führt zu Folgerungen über die Solvatationsverhältnisse der gelösten Äthylcellulose.

1. Einleitung.

Da die Viscosität der Lösungen von hochmolekularen Substanzen stark von Teilchengröße, Teilchengestalt sowie von der Wechselwirkung der Teilchen untereinander und mit dem Lösungsmittel abhängig ist, ist zu erwarten, daß auch Änderungen im Lösungszustand, wie sie in der vorangehenden Mitteilung über Äthylcellulose angegeben worden sind, in der Viscosität zum Ausdruck kommen. Es wurden daher im Zusammenhang mit den osmotischen Bestimmungen auch viscosimetrische Messungen an den Äthylcelluloselösungen in Abhängigkeit von Lösungsmittel, Konzentration, Temperatur und Zusätzen polarer Stoffe zu den Übermoleküllösungen ausgeführt und die Ergebnisse mit denen der osmotischen Untersuchung verglichen.

H. Suida[1]) hatte beobachtet, daß die Viscosität von Äthylcelluloselösungen in Benzol—Alkohol mit zunehmendem Alkoholgehalt abfällt. Die Erscheinung ist später von T. A. Kauppi und Sh. L. Bass[2]) unter Heranziehung weiterer Alkohole und anderer Lösungsmittelzusätze näher untersucht worden. Von besonderer Bedeutung ist die von J. Okamura[3]) beobachtete starke Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der Viscosität von dem Lösungsmittel.

[1]) H. Suida, Cellulosechem. **12** (1931) 310. [2]) T. A. Kauppi und Sh. L. Bass, J. Ind. Engng. Chem. **30** (1938) 74. [3]) J. Okamura, Cellulosechem. **14** (1933) 125.

Während sich bei Chloroform, Eisessig, *m*-Kresol, Butylacetat und Pyridin die Viscosität der Äthylcelluloselösungen mit der Temperatur nur verhältnismäßig wenig ändert, beobachtete OKAMURA bei den Benzollösungen eine stärkere Temperaturabhängigkeit. H. STAUDINGER und F. REINECKE[1]) haben diese stärkere Temperaturabhängigkeit der Benzollösungen dahingehend gedeutet, daß Äthylcellulose assoziiert sei und finden unter anderem[2]) eine Bestätigung ihrer Annahme in den besonders hohen und stark schwankenden K_m-Konstanten für Äthylcellulose in Benzol, die sie auf Grund der von OKAMURA gemessenen osmotischen Drucke dieser Lösungen mit Hilfe der STAUDINGERschen Viscositätsbeziehung $\eta_{spez.} = K_m M \cdot c$ errechnen. Da man, wie W. PHILIPPOFF und K. HESS[3]) an Seifenlösungen gezeigt haben, aus der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Viscosität keine sicheren Folgerungen über eine Assoziation ziehen kann und starke Unterschiede der K_m-Konstanten in verschiedenen Lösungsmitteln auch bei nicht assoziierenden Molekülen auftreten[4]), war ein Beweis für das Vorliegen einer Assoziation auf Grund dieser Viscositätsmessungen nicht erbracht worden. Dieser ist vielmehr erst durch die vollständigen osmotischen Messungen in allen verglichenen Lösungsmitteln, die in der vorangehenden Mitteilung wiedergegeben sind, möglich geworden. Zum Vergleich der viscosimetrischen Erscheinungen mit den osmotischen Ergebnissen ist es notwendig, daß die Viscositätsbestimmungen an den für die osmotischen Messungen benutzten Präparaten durchgeführt werden, da von Präparat zu Präparat Unterschiede im Polymerisationsgrad, in Polydispersität und Äthoxylgehalt vorliegen, die die Vergleichsmöglichkeit herabsetzen.

Im folgenden wird über die Abhängigkeit der Viscosität vom Mischungsverhältnis schwach und stark entassoziierend wirkender Lösungsmittelkomponenten sowie über die Temperaturabhängigkeit im Gebiet der nachgewiesenen Übermolekülbildung im Vergleich mit der Temperaturabhängigkeit im Gebiet der Einfachmoleküle berichtet. Dabei haben sich Unterschiede im Temperaturkoeffizienten für die beiden Gebiete ergeben, die sich durch die nachgewiesene Übermolekülbildung gut verständlich machen lassen, während die Abhängigkeit

[1]) H. STAUDINGER und F. REINECKE, Liebigs Ann. **535** (1938) 47. [2]) Einfluß geringer Mengen Wasser auf die Viscosität der Benzollösungen. [3]) W. PHILIPPOFF und K. HESS, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 1808. [4]) H. STAUDINGER und F. REINECKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 2525.

der Viscosität vom Mischungsverhältnis der Lösungskomponenten zu Erscheinungen führt, die nicht ohne weiteres durch die osmotischen Messungen verständlich gemacht werden können.

2. Einfluß der Temperatur auf die Viscosität von molekularen und übermolekularen Lösungen der Äthylcellulose.

In Tabelle 1 sind die Viscositäten von 0·75%igen Lösungen bei 10° und 40° angegeben, aus denen sich durch Division der η-Werte der Temperaturkoeffizient (TK) der Viscosität ergibt. Aus den TK-Werten geht hervor, daß die Temperaturabhängigkeit in den stark polaren entassoziierenden Lösungsmitteln Chloroform, Dioxan, *m*-Kresol und Benzol—Äthanol (70:30 Volum-%) erheblich geringer ist (TK nahe an 1) als in den schwach entassoziierenden Lösungsmitteln Benzol, Toluol, *m*-Xylol (TK < 1). Die Übermolekülbildung kommt also auch im Temperaturkoeffizienten zum Ausdruck, und zwar in dem Sinne, daß die Temperaturabhängigkeit der Viscosität bei Übermolekülbildung größer ist als im Gebiet der Einfachmoleküle. Offenbar erfährt der allgemeine bei Temperatursteigerung von Lösungen eintretende normale Viscositätsabfall noch einen zusätzlichen Abfall infolge einer nur mit der Temperatur zunehmenden Dissoziation der Übermoleküle zu Einfachmolekülen.

Tabelle 1. Temperaturabhängigkeit der Viscosität von Äthylcellulose in verschiedenen Lösungsmitteln in 0·75 volum-%iger Lösung.

Nr.	Lösungsmittel	$[\eta]$ 10°	$[\eta]$ 40°	$[\eta]\frac{40}{10}$	
1	Chloroform	2·86	2·36	0·828	stark entassoziierende Lösungsmittel
2	Dioxan	2·95	2·38	0·807	
3	*m*-Kresol	1·68	1·41	0·837	
4	Benzol—Äthanol (70:30 Volum-%)	1·92	1·59	0·827	
5	Benzol	4·48	3·08	0·687	schwach entassoziierende Lösungsmittel
6	Toluol	4·8	3·17	0·66	
7	*p*-Xylol	4·25	3·15	0·742	
8	*m*-Xylol	4·14	3·07	0·741	

Eine ähnliche Erscheinung wird auch in den Lösungen der Äthylcellulose in Gemischen von schwach entassoziierenden Lösungsmitteln mit stark entassoziierenden Zusätzen, wie z. B. Äthanol, beobachtet (0·75%ige Lösungen). Entsprechend dem osmotisch ermittelten Über-

gang von übermolekularer zu molekularer Lösung durch einen wachsenden Gehalt der Mischungen an Äthanol wird viscosimetrisch ein Übergang von starker zu schwacher Temperaturabhängigkeit der Viscosität beobachtet (vgl. Abb. 1 und Tabelle 2). Auch hinsichtlich der Größe der Äthanolkonzentration, bei der völlige Entassoziation der Äthylcellulose eintritt, besteht zwischen osmometrischer und viscosimetrischer Bestimmung befriedigende Übereinstimmung, indem die osmometrisch bestimmte Grenzkonzentration (bzw. das Konzentrationsintervall), bei der völlige Entassoziation vorliegt, bei 1 g Äthylcellulose/Liter bei etwa 0·3% Äthanolzusatz und die viscosimetrisch bestimmte Grenzkonzentration bei der höheren Substanzkonzentration von 7·5 g/Liter bei annähernd entsprechend höherem Alkoholzusatz von etwa 1% liegt.

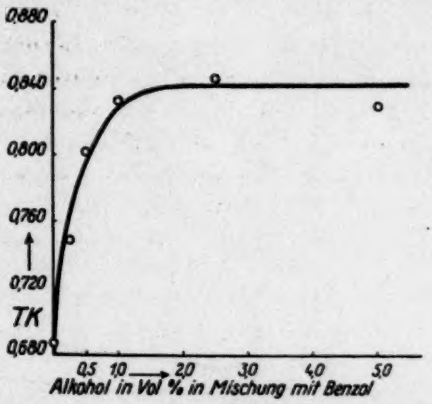


Abb. 1. Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten (TK) der Viscosität $[\eta]$ von Äthylcellulose in Benzol—Alkohol bei verschiedenem Mischungsverhältnis.

Tabelle 2. Temperaturabhängigkeit der Viscosität von Äthylcellulose in Benzol—Äthanol-Gemischen.

	$[\eta]$		$[\eta]\frac{40}{10}$
	10°	40°	
Benzol	4·48	3·08	0·687
Benzol—Äthanol			
99·75 : 0·25	3·96	2·97	0·749
99·5 : 0·5	3·48	2·79	0·802
99 : 1	2·81	2·34	0·834
97·5 : 2·5	2·48	2·10	0·847
95 : 5	2·24	1·86	0·830
90 : 10	2·01	1·70	0·845
80 : 20	1·98	1·67	0·843
70 : 30	1·92	1·59	0·827
50 : 50	1·96	1·63	0·833
40 : 60	1·94	1·60	0·823

3. Einfluß von Zusätzen polarer Stoffe auf die Viscosität der Übermoleküllösungen der Äthylcellulose.

In Abb. 2 ist $[\eta]$ von 0·75%igen Äthylcellulose—Benzol-Lösungen bei Gegenwart einer zweiten Lösungsmittelkomponente (Petroläther, Diäthyläther, Aceton, Acetonitril, Äthanol) in Abhängigkeit von der Konzentration dieser Mischkomponente wiedergegeben (% Mischkomponente vgl. Abb. 2). Aus der Abbildung geht der außerordentliche starke Einfluß der entassoziierend wirkenden Zusatzstoffe eindeutig hervor. Während die Viscosität bei Benzol—Petroläther-Gemischen im gesamten Mischbereich praktisch konstant bleibt bzw.

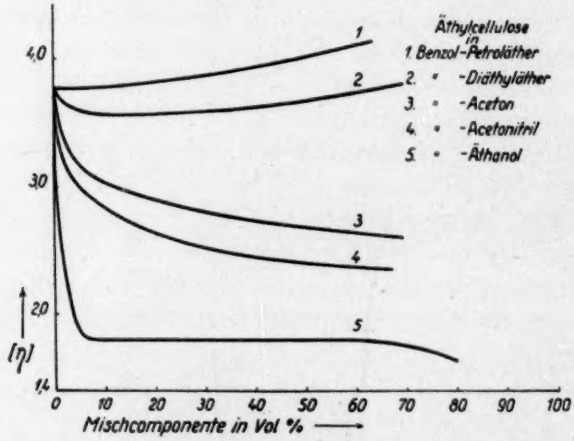


Abb. 2. Viscosität $[\eta]$ von Äthylcellulose in Lösungsmittelgemischen in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis.

schwach ansteigt (Solvatationseinfluß) und Benzol—Diäthyläther nur einen sehr schwachen Effekt zeigt (vgl. den Viscositätsabfall bei kleinen Äthylätherkonzentrationen), ist die Wirkung auf die Viscosität bei den Mischungen von Benzol mit starken Dipolstoffen (Aceton, Acetonitril, Äthanol) sehr beträchtlich. Entsprechend dem osmotisch ermittelten allmählichen Zerfall der Übermoleküle in Benzol—Aceton-Gemischen tritt in der Viscosität dieser Lösungen ein allmählicher Abfall der Viscosität mit wachsender Acetonkonzentration ein. Wenn auch bisher keine osmotischen Messungen in Benzol—Acetonitril durchgeführt wurden, so dürften in diesem Lösungsmittel (vgl. Kurve 4 in Abb. 2) die Verhältnisse ähnlich liegen[1]).

[1]) Die Deutung des Kurvenverlaufes ist insofern noch unvollständig, als auch

Im Gegensatz zu Aceton und Acetonitril sind aber die Einflüsse des Äthanols auf Viscosität und osmotischen Druck nicht gleichlaufend. Die Äthanolkonzentration, bei der der Viscositätsabfall aufhört, ist nämlich um etwa eine Zehnerpotenz größer als die osmometrisch sowie aus der Temperaturabhängigkeit der Viscosität bestimmte Äthanolkonzentration, bei der völlige Entassoziation der Übermoleküle eingetreten ist. Während der Gesamtabfall der Viscosität zwischen 0 und 10% Äthanol $[\eta]=2{\cdot}0$ ausmacht, entfällt auf die Phase der Entassoziation zwischen 0 und etwa 1% Äthanol $\Delta[\eta]=1{\cdot}08$, also nur etwa die Hälfte des Gesamtabfalles. Es ließ sich zeigen, daß der Abfall der Viscosität nach der Entassoziation der Übermoleküle auf einer weiteren Solvatation der Äthylcellulose durch

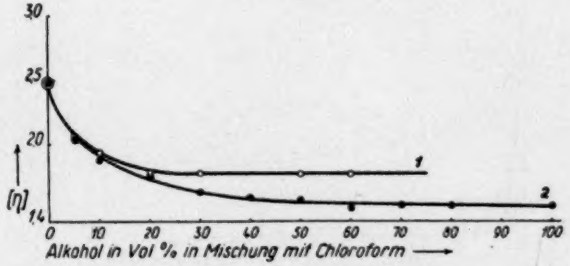


Abb. 3. Viscosität $[\eta]$ von Äthylcellulose in Chloroform—Äthanol (1) und in Chloroform—Benzylalkohol (2) in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis.

die Alkoholmoleküle beruht. Aus Abb. 3 geht hervor, daß ein Viscositätsabfall der Äthylcellulose nicht nur in Alkoholmischungen mit Benzol eintritt, sondern auch in solchen Lösungsmitteln wie Chloroform und Dioxan, in denen Äthylcellulose nicht übermolekular, sondern molekular gelöst ist. In Chloroform- oder Dioxan—Alkohol-Mischungen wird wie in Benzol—Alkohol oberhalb 20% Alkohol die Viscosität der Lösung praktisch ausschließlich vom Alkohol bestimmt; man findet trotz großer Unterschiede der Viscosität in den verschiedenen reinen Lösungsmitteln in Alkoholmischungen bei nur 20% Äthanolgehalt gleiche Viscosität, bei höheren Äthanolgehalten konstante Viscosität.

---

noch andere Solvatationseinflüsse der Mischungspartner Hexan, Äther, Acetonitril und Aceton eine Rolle spielen. Über weitere Einzelheiten soll im Zusammenhang mit anderen Messungen erst später berichtet werden.

In Abb. 4 ist noch der Einfluß von Benzylalkohol wiedergegeben, der deshalb in diesem Zusammenhang bemerkenswert ist, weil sich osmotischer Druck und Viscosität von Äthylcellulose infolge ausreichender Löslichkeit der Äthylcellulose auch noch in reinem Benzylalkohol bestimmen lassen, so daß sich die Messung der Viscosität über den gesamten Mischungsbereich Benzol—Benzylalkohol ausdehnen läßt. Aus dem Verlauf der Kurve 2 in Abb. 4 geht hervor, daß die Viscosität mit fortschreitendem Alkoholgehalt bis zum reinen Benzylalkohol (oberhalb 40%) völlig unabhängig vom Benzol wird. Da nach der osmotischen Bestimmung die Molekülgröße in den

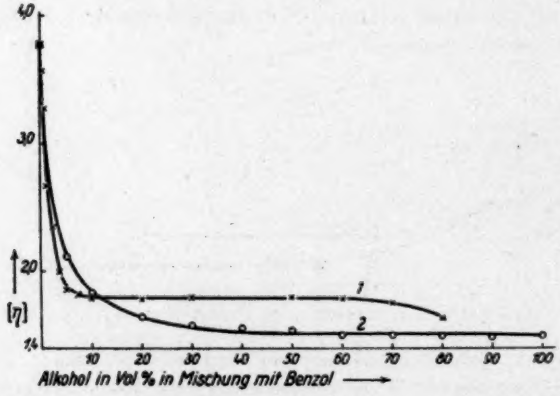


Abb. 4. Viscosität [η] von Äthylcellulose in Benzol—Äthanol (1) und Benzol—Benzylalkohol (2) in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis.

Alkoholmischungen bzw. dem reinen Benzylalkohol gegenüber der Molekülgröße in Chloroform bzw. Dioxan unverändert ist, ist damit gezeigt, daß der weitere Viscositätsabfall in Benzol—Äthanol nach der Entassoziation auf einer weiteren Solvatation der Äthylcellulose durch den Alkohol beruhen muß. Dieser Schluß wird durch das Ergebnis von osmotischen Messungen der Äthylcellulose in verschiedenen Benzol—Äthanol-Mischungen ergänzt.

Während sich nach den Feststellungen in der vorangehenden Mitteilung in allen Benzol—Äthanol-Mischungen für limes $c \to 0$ der gleiche Wert p/c ergibt, weist der p/c-Anstieg bei verschiedenen Äthanolgehalten starke Unterschiede auf. Die Neigung der p/c-Kurven wächst mit steigendem Alkoholgehalt bis etwa 10% Äthanol und bleibt dann bei weiterem Äthanolzusatz konstant (vgl. Abb. 3 in der

vorangehenden Mitteilung). Entsprechend wird auch in Dioxan- und Chloroform—Alkohol-Mischungen durch Erhöhung der Alkoholkonzentration der Anstieg der p/c-Werte verstärkt. An der Stelle, wo der Viscositätsabfall aufhört, tritt praktisch auch keine weitere Änderung im Neigungswinkel der p/c-Kurven ein.

Der Viscositätsabfall in Benzol—Äthanol beruht also auf zwei Solvatationsphasen. In der ersten Phase werden die Assoziationsbezirke der Äthylcellulose-Übermoleküle, vermutlich die *OH*-Gruppen, solvatisiert. Dies führt zum Zerfall der Übermoleküle. In der zweiten Phase werden voraussichtlich die übrigen Äthoxylgruppen bis zu einem Benzol—Alkohol-Gleichgewicht durch den Alkohol solvatisiert.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abt. Hess, Berlin-Dahlem.

Zur Systematik der Mischpolymerisate.

Von

Ernst Jenckel.

(Mit 10 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 28. 7. 41.)

Durch gemeinsame Polymerisation zweier monomerer Stoffe A und B entstehen Mischpolymerisate. Über ihre Struktur werden aus kinetischen Überlegungen drei Grenzfälle hergeleitet, nämlich

1. die Polymerenmischung,
2. das regelmäßige Mischpolymerisat,
3. das unregelmäßige Mischpolymerisat.

In letzterem Fall entspricht die Zusammensetzung aller Ketten, wenn sie nur genügend lang sind, praktisch der Zusammensetzung der monomeren Mischung. Die Wahrscheinlichkeit der Bindungen $A-A$, $B-B$ und $A-B$ wird berechnet.

Im allgemeinsten Fall ist die Struktur des Mischpolymerisats nicht berechnet. In einem anderen, fast ebenso allgemeinen Fall, wenn nämlich die wachsenden Ketten A-Moleküle und B-Moleküle mit verschiedener Geschwindigkeit anlagern, gelingt es jedoch, zu einer Funktion über die sich während der Polymerisation ändernde Zusammensetzung der entstehenden Ketten zu gelangen.

Durch Zerlegung des Mischpolymerisats in zwei Fraktionen, z. B. durch Ausfällung und Bestimmung von Menge und Zusammensetzung, kann man feststellen, welchem Grenzfall das betreffende Mischpolymerisat sich nähert und wievielmal schneller im allgemeinen Fall die A-Moleküle angelagert werden als die B-Moleküle (mit einer Voraussetzung über die Löslichkeit in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung).

Schließlich werden entsprechende Versuche mit dem Mischpolymerisaten aus Styrol und Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester und Vinylacetat und aus Vinylpyrrolidon und Vinylcarbazol mitgeteilt. Die reinen polymeren Komponenten sind miteinander nicht mischbar, was bei einer Polymerenmischung der Fall sein müßte. Vielmehr nähert sich der Aufbau von dreien dieser Mischpolymerisate dem Grenzfall des unregelmäßigen Mischpolymerisats; die Geschwindigkeiten in der Anlagerung der Komponenten unterscheiden sich merkwürdigerweise wahrscheinlich höchstens um einen Faktor von der ungefähren Größe 2. Das Mischpolymerisat aus Styrol und Vinylacetat nähert sich dagegen dem Grenzfall der Polymerenmischung. — Die Einfriertemperaturen sind nur in den Mischpolymerisaten aus Styrol und Acrylsäuremethylester bestimmt worden; sie sinken kontinuierlich mit der Zusammensetzung.

A. Molekularer Aufbau der Mischpolymerisate.

1. Allgemeine Übersicht, hergeleitet aus kinetischen Überlegungen. Drei Grenzfälle.

Nach einer zuerst von STAUDINGER geäußerten, später besonders von G. V. SCHULZ und anderen genauer durchgearbeiteten An-

schauungen verläuft die Polymerisation als Kettenreaktion nach dem Schema

$$\cdots M-M-M^* + M \rightarrow \cdots M-M-M-M^*.$$

Das am Ende der Kette befindliche reaktionsfähige Grundmolekül sei durch ein Sternchen gekennzeichnet. Die Geschwindigkeit des Kettenwachstums beträgt $v = k \cdot c^* \cdot c$, wobei c^* und c die jeweilige Konzentration an wachsenden Ketten bzw. an monomolekularer Substanz bedeuten. — Von der Reaktion der Keimbildung und des Kettenwachstums sei in diesem Zusammenhang abgesehen.

Schon bei zwei monomeren Komponenten A und B treten, wie man sieht, vier verschiedene Reaktionsarten und dementsprechend vier Geschwindigkeitskonstanten des Kettenwachstums auf.

$$\begin{aligned}
\cdots A^* + A &\rightarrow \cdots A-A^* & v_{A-A} &= k_{AA} \cdot c_A^* \cdot c_A \\
\cdots B^* + B &\rightarrow \cdots B-B^* & v_{B-B} &= k_{BB} \cdot c_B^* \cdot c_B \\
\cdots A^* + B &\rightarrow \cdots A-B^* & v_{A-B} &= k_{AB} \cdot c_A^* \cdot c_B \\
\cdots B^* + A &\rightarrow \cdots B-A^* & v_{B-A} &= k_{BA} \cdot c_B^* \cdot c_A
\end{aligned}$$

Auch die beiden letzten Reaktionen sind, obwohl sie beide zu einer Bindung zwischen den beiden Grundmolekülen A und B führen, offenbar kinetisch unterscheidbar. Um eine qualitative Übersicht über die entstehenden Polymeren zu erhalten, betrachten wir die Grenzfälle, die dadurch entstehen, daß die Geschwindigkeitskonstanten k entweder einen bestimmten Wert annehmen oder gleich Null sind.

Wir unterscheiden die folgenden 3 Grenzfälle:

1) k_{AA} und $k_{BB} \neq 0$; $\quad k_{AB} = k_{BA} = 0$.

Wachsende Ketten mit dem Ende A^* können nur A, solche mit B^* nur B anlagern. Die beiden Komponenten polymerisieren also für sich. Es entstehen Ketten A_n und B_n nebeneinander; das Polymerisat hat also den gleichen Aufbau wie eine nachträgliche Mischung der einzelnen polymeren Stoffe. Wir bezeichnen dieses Polymerisat als „Polymerenmischung".

2) $k_{AA} = k_{BB} =$ sehr klein; k_{AB} und $k_{BA} \neq 0$.

Es bilden sich zunächst nur Ketten $(AB)_n$, die also abwechselnd A und B enthalten. Ein stöchiometrischer Überschuß einer der beiden Komponenten polymerisiert nachträglich zu A_n bzw. B_n[1]). Das Polymerisat stellt also eine Mischung aus Molekülen der Verbindung AB

[1]) Wobei wir von einer sehr geringen Menge an Ketten absehen, die an dem einen Ende abwechselnd A und B enthalten und an dem anderen Ende nur A oder nur B.

und solchen von A bzw. B dar. Es sei als „regelmäßiges Mischpolymerisat" bezeichnet.

$$3) \quad k_{AA}=k_{BB}=k_{AB}=k_{BA}=k.$$

Eine Kette mit dem aktiven Ende A^* kann sowohl A wie auch B anlagern, und umgekehrt B^* ebenfalls A und B. Wegen der Gleichheit aller Konstanten sind weder A noch B bei der Polymerisation bevorzugt; während der Polymerisation verändert die rückbleibende monomere Mischung ihre Zusammensetzung nicht und alle Ketten haben die gleiche Zusammensetzung (abgesehen von statistischen Schwankungen, vgl. weiter unten), die mit derjenigen der ursprünglichen Mischung übereinstimmt. Innerhalb der Ketten sind die Komponenten A und B statistisch verteilt; diese Struktur sei als „unregelmäßiges Mischpolymerisat" bezeichnet.

Alle diese Strukturen sind, worauf noch einmal hingewiesen sei, Grenzfälle, zwischen denen die Struktur der realen Polymerisate liegen kann. — Auf weitere entsprechend abzuleitende Grenzfälle sei an dieser Stelle nicht näher eingegangen.

Die durch die Grenzfälle beschriebenen Kettenmoleküle können sich ineinander lösen unter Bildung nur einer Phase oder sie können sich entmischen in zwei Phasen. Ein Polymerengemisch wird sich meist in zwei Phasen entmischen, weil Hochmolekulare sich schlechter und viel spezifischer schon in niedermolekularen Lösungsmitteln lösen als niedermolekulare Stoffe. Ein unregelmäßiges Mischpolymerisat kann sich nicht entmischen, weil alle Ketten die gleiche Zusammensetzung haben. Die Löslichkeitsverhältnisse im regelmäßigen Mischpolymerisat kann man nicht voraussehen.

2. Das unregelmäßige Mischpolymerisat.

Bei den Grenzfällen 1 (Polymerengemisch) und 2 (regelmäßiges Mischpolymerisat) liegt jede einzelne Kette sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung als auch in der Reihenfolge der einzelnen Glieder eindeutig fest, denn diese Ketten bestehen ja entweder aus $(A)_n$ oder $(B)_n$ oder $(AB)_n$. Bei den einzelnen Ketten des unregelmäßigen Mischpolymerisats (Grenzfall 3) ist das nicht der Fall; diese können um einen wahrscheinlichsten Wert schwanken sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung aus A- und B-Gliedern als auch hinsichtlich der Reihenfolge der A- und B-Glieder. Hierüber gibt uns eine statistische Betrachtung Auskunft. Die Kette bildet sich nämlich nur durch den Zufall, denn keine der Reaktionen 1 bis 4 ist irgendwie be-

vorzugt. Wir können daher ihre Bildung mit gewissen Beispielen der Wahrscheinlichkeitsrechnung, etwa der Ziehung aus einer Urne mit weißen und schwarzen Kugeln vergleichen.

α) Die Schwankung in der Zusammensetzung der Ketten.

Alle Ketten des Mischpolymerisates seien gleich lang und mögen aus s Grundmolekülen bestehen, und zwar aus m Molekülen A und $n = s - m$ Molekülen B. Gefragt wird nach der Wahrscheinlichkeit für eine Kette $A_m B_n$ bei verschiedenen Werten m, die aus einem Gemisch der monomeren Moleküle A und B im Verhältnis $p_0 : q_0$ entstehen, wobei $p_0 + q_0 = 1$.

Die Wahrscheinlichkeit $P_{m,s}$ der Kette $A_m B_n$ beträgt

$$P_{m,s} = \frac{s!}{m!\,n!} \cdot p_0^m \cdot q_0^n = \frac{s!}{m!\,(s-m)!} p_0^m \cdot q_0^{s-m}.$$

Für hinreichend große Werte s kann man diese Funktion durch eine Gausssche Fehlerkurve ersetzen.

$$P_{m,s} = P_{\max} \cdot e^{-\frac{(m-m_{\max})^2}{2 s p_0 q_0}} \quad \text{mit} \quad P_{\max} = \frac{1}{\sqrt{2\pi s p_0 q_0}}.$$

Nach Bernoulli[1]) beträgt im wahrscheinlichsten Fall

$$m_{\max} = s \cdot p_0,$$
$$n_{\max} = s \cdot q_0.$$

Die wahrscheinlichsten und damit häufigsten Ketten enthalten also gerade soviel Moleküle A und B, wie der monomeren Mischung entspricht.

Über die Häufigkeit benachbarter Zusammensetzungen gibt uns die Breite der Fehlerkurve beim Wendepunkt Auskunft; sie beträgt

$$2\mu = 2\sqrt{s \cdot p_0 \cdot q_0}.$$

In einer 50%igen Mischung ($p_0 = q_0 = 0{\cdot}5$) und bei einer Kettenlänge $s = 100$ wird $2\mu = 10$; es enthalten dann 68·3% sämtlicher Ketten 45 bis 55 Moleküle A. Entsprechend wird für $s = 1000$ $2\mu = 32$, so daß 68·3% aller Ketten 484 bis 516 Moleküle enthalten.

Drückt man die Zusammensetzung nicht durch die Anzahl der Partner A und B, sondern durch die Molenbrüche aus, so muß man die Breite 2μ durch s dividieren; sie umfaßt dann einen Bereich der Zusammensetzung von 0·10 bzw. 0·03 in Molenbrüchen. — Bei einem anderen Mischungsverhältnis $p_0 : q_0$ wird die Breite noch kleiner.

---

[1]) Vgl. etwa E. Czuber, Wahrscheinlichkeitsrechnung, I. Bd. Leipzig und Berlin 1914.

Mit diesem Fehler darf man also das ungeordnete Mischpolymerisat als chemisch einheitlich ansehen, was im folgenden stets geschehen ist.

β) Die Schwankung in der Reihenfolge der Kettenglieder.

Die Frage nach der Wahrscheinlichkeit der Reihenfolge der Glieder ist offenbar gleichbedeutend mit der nach der Wahrscheinlichkeit der Bindungen $A-A$, $B-B$ oder $A-B$ bzw. $B-A$. Die Wahrscheinlichkeit u_A ein A-Molekül anzutreffen beträgt p_0, diejenige, u_B für ein B-Molekül $1-p_0$.

$$u_A = p_0.$$
$$u_B = 1-p_0.$$

Die Wahrscheinlichkeiten für die angeführten Bindungen betragen dann

$$u_{A-A} = u_A^2 = p_0^2.$$
$$u_{B-B} = u_B^2 = (1-p_0)^2.$$
$$u_{A-B} = u_A \cdot u_B = p_0(1-p_0).$$
$$u_{B-A} = u_B \cdot u_A = p_0(1-p_0).$$

Diese Werte geben die Anteile der verschiedenen Bindungen wieder, und zwar für hinreichend lange Ketten, da die Endglieder vernachlässigt sind. — Die einzelnen Ketten werden wiederum um den wahrscheinlichsten Wert schwanken, indem manche Ketten zu wenig Bindungen einer Art, andere zu viele dieser Art enthalten. Genauer sei darauf hier nicht eingegangen.

3. Der allgemeine Fall.

Im allgemeinsten Fall sind k_{AA}, k_{BB}, k_{AB} und k_{BA} sämtlich $\neq 0$ und voneinander verschieden. Während der Polymerisation wird jetzt der Verbrauch der einen monomeren Komponenten, etwa der A Moleküle, auch unter Berücksichtigung des Mengenverhältnisses, größer sein als der von B, eben weil die Geschwindigkeitskonstanten nicht gleich sind. Mit der Zeit verarmt daher die zurückbleibende monomere Mischung an A und die dann entstehenden Ketten enthalten weniger A als anfangs. Es wäre also das Ziel der Rechnung, die Verteilung der Zusammensetzung (und weiterhin die der Bindungen) zu bestimmen. Es ist noch nicht gelungen, diesen Fall auf kinetischem Wege streng durchzurechnen und die Häufigkeit der Ketten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zu bestimmen.

Wohl aber gelingt es, in einem etwas einfacheren Fall die Änderung in der Zusammensetzung der Ketten und in der Reihenfolge ihrer Glieder streng zu berechnen, wenn nämlich $k_{AA} = k_{BA} = k_1$ und

$k_{BB}=k_{AB}=k_2$ ist. Das bedeutet, daß die wachsende Kette, gleichgültig ob sie mit A^* oder B^* endet, mit einer bestimmten Geschwindigkeit monomeres A anlagert und mit einer anderen Geschwindigkeit monomeres B. Die Bildung der Kette ist dann vergleichbar der Ziehung von schwarzen und weißen Kugeln aus einer Urne, wenn etwa die schwarzen Kugeln — über das Mengenverhältnis hinaus — bevorzugt gezogen werden. Auch in diesem Fall verarmt im Verlauf der Ziehung die in der Urne zurückbleibende Mischung an schwarzen Kugeln und daher werden auch gegen Ende der Ziehung schwarze Kugeln immer seltener gezogen.

Übrigens ist dieser Fall für unsere Fragestellung, die nach dem Aufbau des fertigen Polymerisats und nicht nach der Geschwindigkeit seiner Entstehung fragt, kaum weniger allgemein als der oben angeführte, nicht berechnete Fall. Wenn man nämlich etwa $k_{AA}=k_{AB}=k_1$ und $k_{BB}=k_{AB}=k_2$ ansetzt (jede A^*-endständige Kette lagert ein A- oder ein B-Molekül mit einer bestimmten Geschwindigkeit, jede B^*-endständige Kette lagert mit einer anderen Geschwindigkeit an), so entspricht das entstehende Polymerisat in seiner Struktur offenbar wieder dem Grenzfall 3 des unregelmäßigen Mischpolymerisats, obwohl es sich von ihm in seiner Entstehung wesentlich unterscheidet.

a) Die Zusammensetzung der Ketten während des Ablaufes der Polymerisation[1]).

Die Abnahme der Anzahl n_A und n_B der in der Lösung noch vorhandenen monomeren Moleküle A bzw. B beträgt, wenn $n=n_A+n_B$

$$-\frac{dn_A}{dt}=k_1\cdot n_A$$

$$-\frac{dn_B}{dt}=k_2\cdot n_B=k_2(n-n_A)$$

und

$$-\frac{dn}{dt}=-\frac{dn_A+dn_B}{dt}=k_1 n_A+k_2(n-n_A).$$

Bezeichnet man $k_2/k_1=g$, so beträgt die Zusammensetzung einer gerade gebildeten Kette ausgedrückt durch den Molenbruch p^*

$$p^*=\frac{dn_A}{dn}=\frac{1}{1-g-g\frac{n}{n_A}}. \qquad (1)$$

Zur Lösung dieser Differentialgleichung setzt man

$$\frac{n}{n_A}=x;\quad x\cdot n_A=n;\quad \frac{dn}{dn_A}=x+\frac{dx}{dn_A}\cdot n_A.$$

[1]) Nach einer Berechnung durch Herrn Dr. H. Dührkop.

Weiter erhält man

$$x + \frac{dx}{dn_A} \cdot n_A = 1 - g + gx$$

$$\frac{dx}{dn_A} \cdot n_A = (1-g)(1-x)$$

$$\frac{dn_A}{n_A} = \frac{dx}{(1-g)(1-x)}.$$

Substituiert man weiter $1-x=z$; $-dx=dz$, so erhält man bei der Integration mit der Grenzbedingung $n_A = n_{A_0}$; $z = z_0 = n_{A_0} - n_0/n_{A_0}$, wenn man mit n_{A_0} und n_{B_0} die ursprüngliche Anzahl monomerer Moleküle A und B bezeichnet,

$$(g-1) \ln n_A - (g-1) \ln n_{A_0} = \ln z - \ln z_0$$

und schließlich ergibt sich als Lösung der Gleichung (1)

$$n = \frac{n_{B_0}}{n_{A_0}^g} \cdot n_A^g + n_A \qquad (2)$$

$$\frac{dn_A}{dn} = p^* = \frac{1}{n_{B_0}/n_{A_0}^g \cdot g \cdot n_A^{g(-1)}}. \qquad (3)$$

Ersetzt man hier n_A durch n nach Gleichung (2), so kann man p^* als Funktion von n angeben. Diese Beziehung würde also die jeweilige Zusammensetzung p^* der entstehenden Kette während des Polymerisationsablaufes wiedergeben. Letzterer ist dabei durch die Abnahme der monomeren Moleküle n, nicht durch das Fortschreiten der Zeit, die hier uninteressant ist, gekennzeichnet. Allgemein sind jedoch Gleichung (2) und (3) nur für ausgezeichnete Werte von g zu lösen. Für die übrigen Werte muß man sich mit einer graphischen Bestimmung behelfen. Für $n_{A_0} : n_{B_0} = 10 : 8$ und verschiedene Werte g gibt Abb. 1 $n_A = f(n)$ nach Gleichung (2) und Abb. 2 $p^* = f(n)$ wieder.

Zu Beginn der Polymerisation beträgt die Zahl der monomeren Moleküle n_0 und nimmt während der Polymerisation auf Null ab. Daher werden die Kurven der Abb. 2 und 3 von rechts nach links im Sinne der Pfeile durchschritten. — Nur für $g=1$ (gleiche Reaktionsgeschwindigkeit beider Partner) bleibt die Zusammensetzung p^* der anfänglich und der zum Schluß entstandenen Ketten dieselben[1]); schon bei dem für chemische Reaktionsgeschwindigkeiten gewiß geringen Unterschied $g=2$ bzw. $g=1/2$ ändert sich p^* während der Polymerisation sehr stark. Wenn schließlich $g \cong 0$, so polymerisieren zunächst nur die A-Moleküle, denen später mit sehr langsamer Polymerisationsgeschwindigkeit die B-Moleküle folgen; umgekehrt, wenn $g \cong \infty$, so entsteht zuerst polymeres B und dann erst polymeres A.

[1]) In diesem Beispiel $p^* = 0{\cdot}55_5$, während Abb. 2 irrtümlich 0·5 angibt.

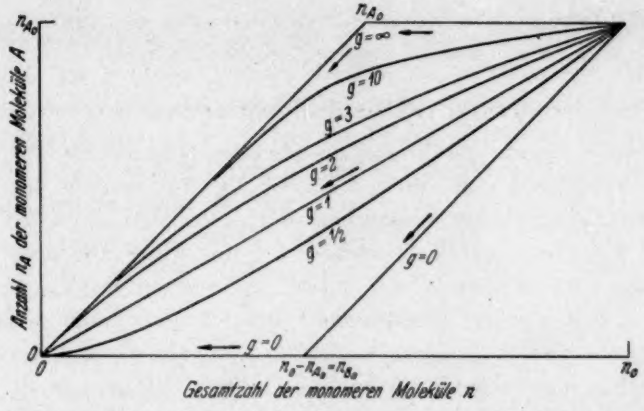


Abb. 1. Die Abnahme der Moleküle A gegenüber der Gesamtzahl monomerer Moleküle für verschiedene Werte des Geschwindigkeitsverhältnisses g.

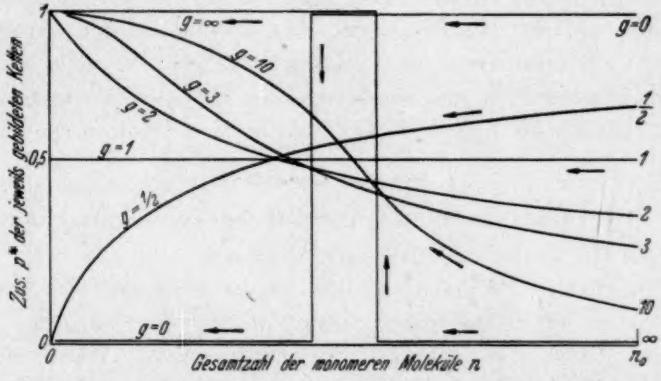


Abb. 2. Die Änderung der Zusammensetzung p^* während der Polymerisation für verschiedene Werte des Geschwindigkeitsverhältnisses g.

β) Die Reihenfolge der Kettenglieder.

In einer gerade entstehenden Kette mit dem Molenbruch p^* betragen die Wahrscheinlichkeiten u für die einzelnen Bindungen

$$u_{A-A}=p^{*2}.$$
$$u_{B-B}=(1-p^*)^2.$$
$$u_{A-B}=u_{A-B}=p^*(1-p^*).$$

Die Wahrscheinlichkeit im gesamten Polymerisat beträgt dann

$$u_{A-A}=\frac{\int_0^{n_0} p^*\,dn}{\int_0^{n_0} dn}$$

usw. Die Integrale lassen sich mit Gleichung (3) für ganzzahlige Werte g auswerten, worauf hier nur hingewiesen sei.

B. Nachweis der Struktur von Mischpolymerisaten durch Fraktionierung.

Wir trennen die Mischpolymerisate eines Systems nach einem beliebigen Verfahren, z. B. durch teilweise Fällung, in zwei Fraktionen, deren chemische Zusammensetzung und deren Menge wir feststellen. An das Trennungsverfahren stellen wir nur die Forderung, daß es eine künstliche Mischung der beiden Komponenten $(A)_n$ und $(B)_n$ praktisch völlig in die Fraktionen 1 bzw. 2 zu trennen vermag.

Die chemische Zusammensetzung, etwa in Gewichtsprozenten Kohlenstoff, der beiden Fraktionen sei mit γ_1 bzw. γ_2, die der reinen Komponenten A und B mit α bzw. β bezeichnet. Entsprechend bedeuten m_1, m_2 und m die Gewichte der beiden Fraktionen bzw. das Gesamtgewicht des Polymerisats. Wir betrachten im folgenden nicht mehr die molare, sondern meist die gewichtsmäßige Zusammensetzung π_0 der monomeren Mischung[1]), da die Versuche auch nur die Zusammensetzung und die Menge des Polymerisats in Gewichtsanteilen liefern können und die Beziehungen dann übersichtlicher werden.

1. Die drei Grenzfälle.

α) Die relativen Gewichte der beiden Fraktionen.

Die 3 Grenzfälle verhalten sich wie folgt:

Grenzfall 1, Polymerengemisch: m_1/m steigt mit π_0 von 0 bis 1 geradlinig an, m_2/m fällt mit π_0 von 1 bis auf 0 (Abb. 3).

Grenzfall 2, regelmäßiges Mischpolymerisat: Wenn die Verbindung $(AB)_n$ bei der Fraktionierung vollständig in die Fraktion 1 gelangt, so ändern sich m_1/m und m_2/m mit π_0 wie in Abb. 4. Wenn die Verbindung aber nur zu einem Bruchteil in die Fraktion 1 gelangt, so gilt Abb. 5.

Für den Grenzfall 3, unregelmäßiges Mischpolymerisat, müßte man die Änderung der Löslichkeit der Kette mit der chemischen Zusammensetzung kennen. Obwohl man sich in Anlehnung an Brönsted und Schulz hierüber gewisse Vorstellungen machen könnte, sei hier zunächst die Löslichkeit nur als eine allgemeine Funktion φ

[1]) Der Zusammenhang zwischen π und p ist gegeben durch

$$\pi = \frac{p \cdot M_A}{p \cdot M_A + (1-p)\,M_B} \quad \text{oder} \quad p = \frac{\pi M_B}{\pi M_B + (1-\pi)\,M_A}$$

(π ist gleich einem Hundertstel der Gewichtsprozente).

eingeführt, die hauptsächlich von der Zusammensetzung p^* abhängt. Wir nehmen also an, daß die Löslichkeit nur von der Anzahl der A- und B-Moleküle in der Kette, nicht von der Reihenfolge ihrer Anordnung bestimmt wird. Die Funktion φ, die daneben wohl auch von der Menge m des Polymerisats und dem Volumen v der Lösung abhängt, sei wie folgt definiert:

$$\left.\begin{aligned} \frac{m_1}{m} &= \varphi(p^*, v, m). \\ \frac{m_2}{m} &= (1-\varphi), \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Fügt man hinzu

so geben diese Gleichungen sogleich die mengenmäßige Verteilung für den Grenzfall 3 an.

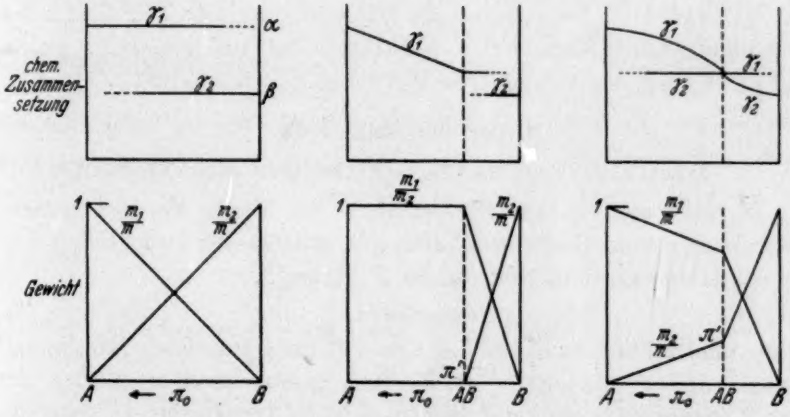


Abb. 3. Abb. 4. Abb. 5.

Abb. 3, 4 und 5. Chemische Zusammensetzung und Gewicht der beiden Fraktionen. Abb. 3: Grenzfall 1, Polymeren-Gemisch. Abb. 4 und 5: Grenzfall 2, regelmäßiges Mischpolymerisat.

β) Die chemische Zusammensetzung der beiden Fraktionen.

Grenzfall 1, Polymerengemisch (Abb. 3): Die beiden Fraktionen haben bei allen Zusammensetzungen π_0 der monomeren Mischung die Zusammensetzung der reinen Komponenten ($\gamma_1=\alpha$; $\gamma_2=\beta$).

Grenzfall 2, regelmäßiges Mischpolymerisat (Abb. 4): Die Verbindung (AB) gelangt bei der Trennung vollständig in die Fraktion 1. Die chemische Zusammensetzung ist zwischen $\pi_0=1$ und $\pi_0=\pi_0'$ (entsprechend $p_0=0{\cdot}5$) offensichtlich die gleiche, wie die der monomeren Mischung und ändert sich daher gegen π_0 auf einer Geraden von A nach AB ($\gamma_1=\alpha\cdot\pi_0+\beta(1-\pi_0)$. Zwischen $\pi_0=\pi_0'$ und $\pi_0=0$

ist die Zusammensetzung der Fraktion 1 stets gleich der Verbindung $(AB)_m$, die der Fraktion 2 stets gleich der der Komponenten B $[\gamma_1 = \alpha\pi_0' + \beta(1-\pi_0');\ \gamma_2 = \beta]$.

Die Verbindung $(AB)_n$ gelangt nur zu einem Bruchteil in die Fraktion 1 (Abb. 5). Die chemische Zusammensetzung ändert sich zwischen $\pi_0 = 1$ und $\pi_0 = \pi_0'$ in der Fraktion 1 von $(A)_n$ nach $(AB)_n$, jedoch, wie eine Rechnung zeigt, nicht auf einer Geraden, sondern auf einer Kurve, während die Zusammensetzung der Fraktion 2 konstant bleibt $[\gamma_2 = \alpha\pi_0' + \beta(1-\pi_0')]$. Zwischen $\pi_0 = \pi_0'$ und $\pi_0 = 0$ bleibt umgekehrt die Zusammensetzung der Fraktion 1 konstant, während diejenige der Fraktion 2 sich auf einer Kurve von AB nach B hinbewegt $[\gamma_1 = \alpha\pi_0' + \beta(1-\pi_0')]$.

Grenzfall 3, unregelmäßiges Mischpolymerisat: Die chemische Zusammensetzung der beiden Fraktionen ist untereinander gleich und gleich der der monomeren Mischung $[\gamma_1 = \gamma_2 = \alpha\pi_0 + \beta(1-\pi_0)]$.

2. Der allgemeine Fall.

α) Das relative Gewicht der beiden Fraktionen.

In einer sehr kurzen Zeit entstehe die Menge dm des ganzen Polymerisats vom Gewicht m. Hiervon gelangt der Bruchteil φ bei der späteren Fraktionierung in die Fraktion 1.

$$dm_1 = \varphi dm. \tag{5}$$

Führt man hierin ein $dm = -M \cdot dn$ mit dem jeweiligen Molekulargewicht $M = p^* \cdot M_A + (1-p^*) M_B$ und ersetzt man schließlich p^* nach Gleichung (3), so kann man nach einer Integration m_1 angeben und damit auch $m_2 = m - m_1$.

Zur Durchführung der Integration ist es nötig, φ genauer zu kennen. Nur um einen gewissen Überblick zu gewinnen und um insbesondere den Quotienten g aus Versuchsdaten grob abschätzen zu können, wollen wir einstweilen in grober Näherung annehmen

$$\varphi = \pi^* = \frac{p^* \cdot M_A}{p^* M_A + (1-p^*) M_B}, \tag{6}$$

wobei π^* die gewichtsmäßige Zusammensetzung einer gerade gebildeten Kette bedeute.

Es läßt sich leicht zeigen, daß mit diesem Ansatz die relativen Gewichte der beiden Fraktionen m_1/m und m_2/m, gleichgültig, welchen Wert g annimmt, stets π_0 bzw. $(1-\pi_0)$ betragen. Setzt man nämlich ein, so erhält man

$$dm_1 = \varphi dm = -\varphi \cdot M \cdot dn = -p^* \cdot M_A dn = -M_A \cdot dn_A$$

$$m_1 = -M_A \int_{n_A = n_{A_0}}^{n_A = 0} dn_A = M_A \cdot n_{A_0} \tag{7}$$

und $$\frac{m_1}{m} = \frac{M_A \cdot n_{A_0}}{M_A \cdot n_{A_0} + M_B \cdot n_{B_0}} = \pi_0 \quad \text{bez.} \quad \frac{m_2}{m} = 1 - \pi_0. \tag{8}$$

Auch die Flächen unter den Kurven der Abb. 2, die ja $\int_0^{n_0} p^* dn$ darstellen, ergeben stets den gleichen von g unabhängigen Wert.

β) Die chemische Zusammensetzung der beiden Fraktionen.

Die Zusammensetzung des in einer sehr kurzen Zeit entstandenen Polymerisates ist einheitlich und beträgt

$$\gamma = \alpha\pi^* + \beta(1-\pi^*).$$

Ein Bruchteil dieses Polymerisats mit dem Gewicht dm_1 gerate bei der Fraktionierung in die Fraktion 1. Dann beträgt das Gewicht z. B. des hierin enthaltenen Kohlenstoffes $\gamma \cdot dm_1$ und das Gewicht an Kohlenstoff in der ganzen Fraktion 1 $\int_{n=n_0}^{n=0} \gamma dm_1$. Schließlich wird die mittlere Zusammensetzung der gesamten Fraktion 1

$$\gamma_1 = \frac{\int_{n_0}^{0} \gamma dm_1}{\int_{n_0}^{0} dm_1}. \tag{9}$$

Wir machen wieder die spezielle Annahme

$$\varphi = \pi^* \tag{6}$$

und betrachten darüber hinaus wegen der leichteren Rechnung hier nur den Fall $g = 2$. Wir erhalten dann für den Zähler der Gleichung (9) unter Beachtung von Gleichung (3)

$$\gamma dm_1 = [\alpha\pi^* + \beta(1-\pi^*)]\, dm_1 = -\frac{M_A^2(\alpha-\beta)}{M_B \cdot \frac{n_{B_0}}{n_{A_0}^2} \cdot 2 \cdot n_A + M_A} dn_A - \beta M_A \cdot dn_A$$

$$\int_{n=n_0}^{n=0} \gamma dm_1 = \beta M_A \cdot n_{A_0} + \frac{M_A^2(\alpha-\beta)}{M_B \frac{n_{B_0}}{n_{A_0}^2} \cdot 2} \cdot \ln\left(\frac{M_B}{M_A} \cdot \frac{n_{B_0}}{n_{A_0}} \cdot 2 + 1\right)$$

und unter Verwendung von Gleichung (7) und (9)

$$\gamma_1 = \beta + \frac{\alpha-\beta}{2} \cdot \frac{\pi_0}{1-\pi_0} \cdot \ln\left(2\frac{1-\pi_0}{\pi_0} + 1\right), \tag{10}$$

wenn wir $\frac{M_A \cdot n_{A_0}}{M_B \cdot n_{B_0}} = \frac{\pi_0}{1-\pi_0}$ setzen.

Die Zusammensetzung γ_2 errechnet man am einfachsten aus der Beziehung

$$\gamma_1 \cdot m_1 + \gamma_2 m_2 = [\pi_0 \cdot \alpha + (1-\pi_0)\beta] \cdot m,$$

die nur angibt, daß die Summe etwa des Kohlenstoffes in beiden Fraktionen gleich ist der Menge Kohlenstoff in der ursprünglichen Mischung. Man erhält

$$\gamma_2 = \frac{\pi_0}{1-\pi_0}(\alpha - \gamma_1) + \beta. \qquad (11)$$

Berechnete Werte für γ_1 und γ_2 in einem speziellen Fall findet man in Abb. 6.

C. Versuchsergebnisse bei der Fraktionierung einiger Mischpolymerisate.

Diese Versuche wurden zunächst von Frl. B. Sternberg-Raatsch am System Styrol—Acrylsäuremethylester, dann von Frl. A. Pilgram an den übrigen Systemen durchgeführt.

In sämtlichen Reihen sind die Kettenmoleküle der reinen Komponenten nicht miteinander mischbar, denn es gelingt weder durch Zusammenschmelzen noch durch Eindampfen der gemeinsamen benzolischen Lösung, ein homogenes, klar durchsichtiges Glas zu erhalten. Vielmehr trennen sich die beiden Polymerisate deutlich in zwei Phasen, die entweder schon mit dem Auge oder als kugelige Ausscheidungen in der trüben Masse unter dem Mikroskop zu erkennen sind. Die klaren Mischpolymerisate können daher nicht ein Polymerengemisch darstellen.

In den Vorversuchen wurde zunächst ein Trennverfahren gesucht, das zu einer möglichst quantitativen Trennung der beiden reinen polymeren Komponenten aus einer bekannten Lösung führt. Die schließlich erzielten Ergebnisse werden unter der Bezeichnung Probetrennung angegeben.

Weiter wurde in den Fraktionierversuchen geprüft, wie weit die relativen Gewichte m_1/m und m_2/m mit den Gewichtsprozenten π_0 der monomeren Mischung ansteigen, die Näherung $\varphi = \pi^*$ also erfüllt ist. Nur in dem Maße, wie das zutrifft, kann man aus dem Unterschied in der chemischen Zusammensetzung der beiden Fraktionen auf das Geschwindigkeitsverhältnis g, d. h. auf die Abweichung vom Grenzfall des unregelmäßigen Mischpolymerisats schließen. Nur wenn die Zusammensetzung der beiden Fraktionen gleich ist und sich auf einer Geraden ändert, ist stets der Grenzfall selbst, $g = 1$ erreicht.

Die Struktur der untersuchten vier Mischpolymerisatreihen entspricht in zwei Fällen dem Grenzfall des unregelmäßigen Mischpolymerisats ($g = 1$), nämlich bei Styrol—Methacrylsäuremethylester und bei Pyrrolidon—Carbazol, während in der Reihe Styrol—Acryl-

säuremethylester das Mischpolymerisat sich mit $g=2$ dem Grenzfall stark nähert. Nur in der Reihe Styrol—Vinylacetat beobachtet man deutlich den allgemeinen Fall mit Annäherung an das Polymerengemisch. — Bedenkt man, daß das Kettenwachstum der reinen Komponenten sich wahrscheinlich leicht um viele Zehnerpotenzen unterscheiden wird, so ist es um so überraschender, daß in den Mischpolymerisaten so oft die Geschwindigkeit der Anlagerung der einen Komponente gleich der der anderen Komponente ist.

Schließlich sei bemerkt, daß die vorstehenden Rechnungen sich ausdrücklich auf gleiche Kettenlänge innerhalb eines Mischpolymerisats beziehen. In Wirklichkeit enthält ein Polymerisat bekanntlich stets kurze und lange Ketten nebeneinander, verteilt um einen Mittelwert. Bei der Fraktionierung kann sich dann der oben genau untersuchten Änderung der Löslichkeit mit der chemischen Zusammensetzung eine Änderung mit der Kettenlänge überlagern. Im allgemeinen werden sich im Niederschlag lange Ketten, im Filtrat kurze Ketten anreichern.

1. Styrol-Acrylsäuremethylester[1]).

Polymerisation: 5tägiges Erhitzen auf 180° in abgeschmolzenen Röhrchen.

Fraktionierung: Aus der heißen benzolischen Lösung wurde mit Methanol ein Niederschlag gefällt und nach einigem Sieden durch ein oder zwei Faltenfilter heiß filtriert. Die Filter samt dem Niederschlag wurden mit Benzol extrahiert und die Trennung mit gewogenen Filtern, die zuvor mit Methanol getränkt und dann getrocknet waren, wiederholt. Das Filtrat wurde eingedampft. Niederschlag und Filtrat wurden zunächst im Trockenschrank, dann im Hochvakuum bei 60° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. — Um den Niederschlag aus esterreichen Mischpolymerisaten (28·7 und 37·7% Styrol) filtrieren zu können, wurde in dem Methanol etwas trockenes Salzsäuregas gelöst.

Die Probetrennung ergab ohne Salzsäure an Niederschlag $m_1/m=0{\cdot}22$ (anstatt 0·20) und an Filtrat $m_2/m=0{\cdot}75$ (anstatt 0·80), in einem zweiten Versuch $m_1/m=0{\cdot}51$ (0·52) und $m_2/m=0{\cdot}43$ (0·49). Mit Salzsäure ergab die Probetrennung zu hohe Werte in der Summe der relativen Gewichte.

[1]) Es wurde gerade dieses System nach einem Vorschlag von Herrn Dr. Lagally in der Hoffnung ausgewählt, durch nachträgliche Verseifung des Mischpolymerisats die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Komponenten möglichst verschiedenartig zu machen. Es gelang jedoch nicht, wie sich später zeigte, die Verseifung quantitativ durchzuführen.

Das relative Gewicht der beiden Fraktionen nimmt, wie Abb. 6 erkennen läßt, in den Mischpolymerisaten mit 50 bis 100 Gew.-% Styrol etwa proportional der Zusammensetzung zu bzw. ab. In diesem System ist also die Annahme $\varphi = \pi^*$ mindestens mit guter Näherung erfüllt. Die Summe der beiden Gewichte liegt, wie zu erwarten, etwas unter 1. Bei den esterreichen Polymerisaten, deren Trennung unter Verwendung von Salzsäure erfolgte, treten Störungen ein; wie am besten die Summe erkennen läßt, wurde offenbar Salzsäure aufgenommen.

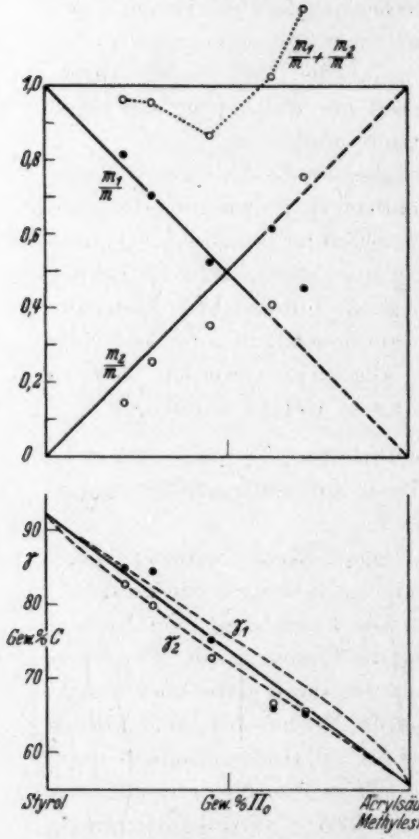


Abb. 6. Relative Gewichte und Zusammensetzung an Mischpolymerisaten aus Styrol und Acrylsäuremethylester. ● = Niederschlag; ○ = eingedampftes Filtrat. Gestrichelte Kurven berechnet mit $g = 2$.

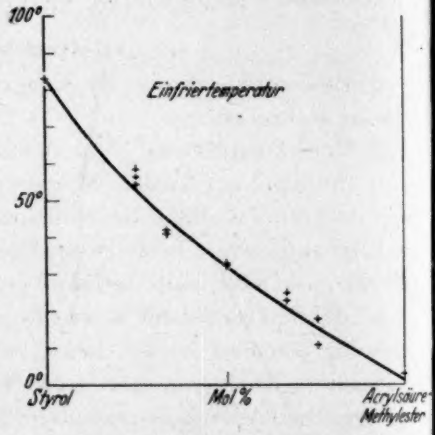


Abb. 7. Einfriertemperaturen der Mischpolymerisate aus Styrol und Acrylsäuremethylester.

Die chemischen Zusammensetzungen der beiden Fraktionen γ_1 und γ_2 sollten beim Vorliegen des Grenzfalles 3 (unregelmäßiges Mischpolymerisat) einander gleich sein und sich auf einer Geraden ändern. Tatsächlich liegt γ_1 einige Prozent höher als γ_2. Daher sind in Abb. 7 die nach Gleichung (8) und (9) für $g = 2$ be-

rechneten Werte ebenfalls eingetragen. Zwischen 50 und 100% Styrol liegen die Meßpunkte etwa so weit auseinander, wie den berechneten Kurven entspricht. Unterhalb 50% Styrol liegen beide Zusammensetzungen unterhalb der Geraden, was wiederum auf einen Salzsäuregehalt hinweist.

Schließlich sind in Abb. 7 die „Einfriertemperaturen" wiedergegeben[1]).

Die Einfriertemperaturen ändern sich etwa geradlinig und jedenfalls kontinuierlich vom reinen Polystyrol zum reinen Polyacrylester. Sie lassen also keinerlei Besonderheiten im strukturellen Aufbau der Mischpolymerisate erkennen, die ja in der Tat im unregelmäßigen Mischpolymerisat nicht vorhanden sind. Die Einfriertemperaturen wurden bestimmt sowohl im Dilatometer als auch im Refraktometer[2]). In letzterem Falle wurde der Brechungsindex, dessen Änderung mit der Temperatur nur auf die Volumenänderung zurückzuführen ist, in einem heizbaren und abkühlbaren PULFRICH-Refraktometer bestimmt. Die im Refraktometer und Dilatometer erhaltenen Werte der Einfriertemperaturen stimmen praktisch überein.

2. Styrol-Methacrylsäuremethylester.

Polymerisation: $3^1/_2$tägiges Erhitzen auf 180°.

Fraktionierung: Die heiße benzolische Lösung des Mischpolymerisats ließ man in siedendes salzsäurehaltiges Methanol eintropfen, der Niederschlag wurde heiß mit einer Glasfritte abfiltriert. Das Filtrat wurde zur Entfernung der Salzsäure mit Silberoxyd gekocht und heiß filtriert. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand ebenso wie der Niederschlag im Hochvakuum getrocknet. Die Probetrennung ergab an Polystyrol $m_1/m = 0{\cdot}51$ (anstatt $0{\cdot}48$) und an Ester $m_2/m = 0{\cdot}48$ (anstatt $0{\cdot}52$).

Die relativen Gewichte (Abb. 8, S. 40) ändern sich keineswegs proportional der monomeren Mischung; während die Summe der Gewichte etwa bei 1 liegt. Die Näherung $\varphi = \pi^*$ trifft also nicht zu.

[1]) Über den Begriff der „Einfriertemperatur" vergleiche etwa: E. JENCKEL, Z. Elektrochem. **45** (1939) 202; **43** (1937) 796. [2]) Die Verwendung des Refraktometers erschien vorteilhaft, weil hier die Temperaturkoeffizienten oberhalb und unterhalb der Einfriertemperatur unmittelbar gemessen werden, während bei der Messung im Dilatometer sich noch der Temperaturkoeffizient der Sperrflüssigkeit überlagert, so daß sich die beiden Geraden, deren Schnitt die Einfriertemperatur angibt, flacher schneiden. Dieser Vorteil wird jedoch dadurch aufgehoben, daß mit sinkender Temperatur, vielleicht durch Spannungen, die scharfe Trennungslinie im Refraktometer sich immer mehr verwischt.

Die chemische Zusammensetzung des Niederschlages ändert sich recht gut auf einer Geraden, was nur bei $g=1$ möglich ist. Der Kohlenstoffgehalt des Filtrats liegt demgegenüber bei großen Streuungen viel tiefer.

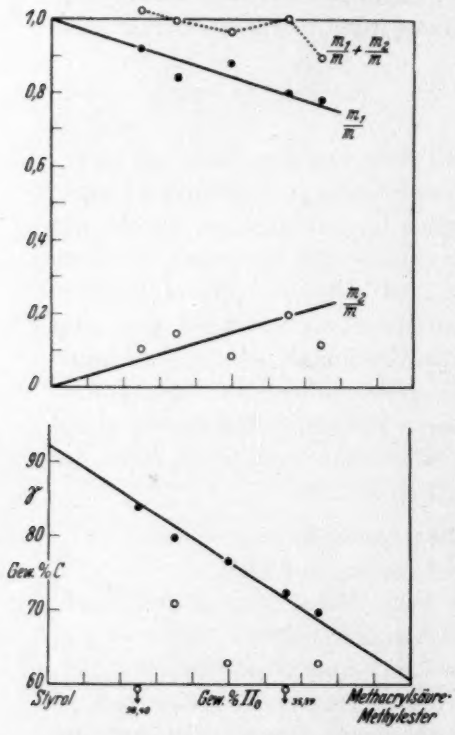


Abb. 8. Relative Gewichte und Zusammensetzung an Mischpolymerisaten aus Styrol und Methacrylsäuremethylester. ● = Niederschlag; ○ = eingedampftes Filtrat.

3. Vinylpyrrolidon-Vinylcarbazol.

Polymerisation: $1^1/_2$stündiges Erhitzen auf 140° unter Zusatz von einem Tropfen 30%igem H_2O_2 auf 5 bis 6 g monomeres Gemisch.

Fraktionierung: Die benzolische Lösung wurde in der Kälte tropfenweise mit Butylacetat, das 1% Methanol enthielt, versetzt, der Niederschlag filtriert und mit dem Fällungsmittel ausgewaschen. Das Filtrat wird eingedampft. In dieser Reihe wurde darauf geachtet, stets die gleichen Mengen Benzol und Butylacetat zu verwenden, nämlich für 0·1 g Mischpolymerisat 1·9 cm³ Benzol und an Butylacetat—Methanol-Gemisch 14·5 cm³ zum Fällen und 11·3 cm³ zum Auswaschen. — Die Probetrennung brachte einen Niederschlag von Polyvinylpyrrolidon $m_1/m=0{\cdot}43$ (anstatt 0·51) und ein Filtrat von Polyvinylcarbazol $m_2/m=0{\cdot}49$ (anstatt 0·49).

Das relative Gewicht des Niederschlages (Abb. 9) nimmt mit ziemlicher Streuung auf einer Geraden ab. Das Gewicht des eingedampften Filtrats bleibt dagegen bei allen Mischungsverhältnissen etwa konstant. Die Summe ist besonders in den vinylcarbazolreichen Gemischen viel kleiner als 1. Wahrscheinlich geht ein Teil des Filtrats, in dem sich ja ohnehin die kurzen Ketten ansammeln, zumal wenn sie viel Carbazol enthalten, beim Eindampfen und Trocknen flüchtig. Es wurden jedoch in bezug auf die Löslichkeit der Mischpolymerisate

noch weitere merkwürdige Beobachtungen gemacht, so daß die Struktur nur mit Vorbehalt angegeben sei.

Die chemischen Zusammensetzungen von Niederschlag und Filtrat sind einander fast gleich und ändern sich etwa geradlinig. Man würde hieraus auf den Wert $g=1$ schließen müssen.

4. Styrol-Vinylacetat.

Polymerisation: 7tägiges Erhitzen auf 135°. Bereits nach 1tägigem Erhitzen ist das Mischpolymerisat mit 51·85 Gew.-% Styrol, offenbar durch Entmischung getrübt; nach weiteren 6 Tagen sind alle Mischungen zwischen 71·94 und 28·84% stark getrübt, während ein Mischpolymerisat mit 78·81% Styrol klar geblieben ist. Die Mischpolymerisate mit 39·98 und 28·84% stellen auch jetzt noch hochviscose Schmelzen dar, während die übrigen Polymerisate fest geworden sind; man gewinnt den Eindruck, als ob die Polymerisation in den Mischungen viel langsamer verläuft als in den reinen Komponenten.

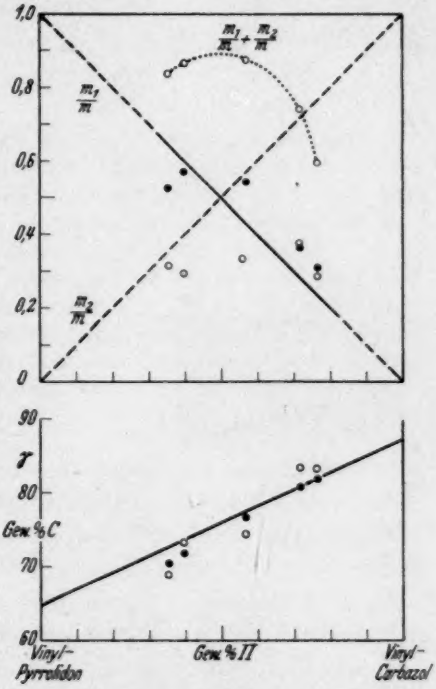


Abb. 9. Relative Gewichte und Zusammensetzung an Mischpolymerisaten aus Vinylpyrrolidon und Vinylcarbazol. ● = Niederschlag; ○ = eingedampftes Filtrat.

Fraktionierung: Die Trennung geschah in derselben Weise wie in der Reihe Styrol—Methacrylsäuremethylester. Um gleiche Löslichkeitsverhältnisse zu schaffen, wurde für 0·1 g Mischpolymerisat stets aus 3·16 cm³ Benzol mit 37·5 cm³ Methanol gefällt und mit 24·7 cm³ nachgewaschen. Die Probetrennung ergab $m_1/m=0{\cdot}51$ Polystyrol (anstatt 0·52) und $m_2/m=0{\cdot}48$ Polyvinylacetat (anstatt 0·48). Reines Polystyrol in der gleichen Weise getrennt ergab einen Niederschlag $m_1/m=0{\cdot}96$ und ein Filtrat $m_2/m=0{\cdot}03$.

Das relative Gewicht des Niederschlages m_1/m steigt ziemlich geradlinig an (Abb. 10). Das Gewicht des eingedampften Filtrats m_2/m

ist demgegenüber viel zu klein und das gleiche gilt für die Summe der Gewichte. Offenbar geht ein großer Teil des Vinylacetats beim Eindampfen der Lösung oder beim Trocknen im Hochvakuum verloren. Da letzteres jedoch bei reinem Polyvinylacetat nicht der Fall ist, bleibt nur der Schluß übrig, daß die Gegenwart von Styrol die Polymerisation des Vinylacetats behindert, so daß am Ende monomeres oder doch nur kurzkettiges Vinylacetat übrig bleibt, entsprechend dem äußerlichen Eindruck der Präparate.

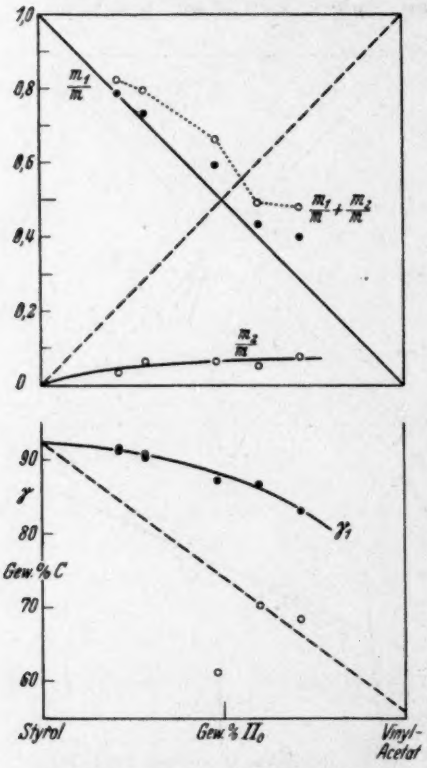


Abb. 10. Relative Gewichte und Zusammensetzung an Mischpolymerisaten aus Styrol und Vinylacetat. ● = Niederschlag; ○ = eingedampftes Filtrat.

Die chemische Zusammensetzung weist ebenfalls, anders als bei den übrigen hier untersuchten Reihen, deutlich auf einen hohen Wert des Geschwindigkeitsverhältnisses g hin. An die wachsende Kette wird also viel schneller Styrol angelagert als Vinylacetat. Infolgedessen bilden sich zunächst Ketten, die vorwiegend Styrol enthalten und erst später und langsamer Ketten vorwiegend aus Vinylacetat. Da das reine Polystyrol und das reine Polyvinylacetat sich nicht miteinander mischen, neigen auch die Mischpolymerisate zur Entmischung. Die chemische Zusammensetzung des Filtrats schwankt sehr stark. Es entspricht jedoch den vermuteten Verlusten an Acetat, daß fast alle Präparate zuviel Kohlenstoff enthalten.

Eine Zusammenfassung findet sich in der Vorschau dieser Arbeit.

Aachen, Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie. Vierjahresplan-Institut.

Über die Absorptionsspektren der Pyrrolfarbstoffe. III[1]).

Von

Franziska Pruckner und Henning von Dobeneck.

(Mit 8 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 30. 7. 41.)

Anläßlich der Bearbeitung der Pentdyopentreaktion ergaben sich Substanzen, die ihrer Entstehung nach Methene sein mußten, aber zum Unterschied von den gelbgefärbten Methenen farblos waren, wie die Dipyrrylmethane. Aus dem Absorptionsspektrum eines solchen Dioxypyrromethens und dem Vergleich mit den Absorptionsspektren von einer Reihe ähnlich gebauter Körper ergab sich, daß es seinem Spektraltyp nach den Methanen näher stand als den Methenen, daß aber ein schrittweiser Übergang von der Gruppe der Methane, die, wie zu erwarten, den Pyrrolen weitgehend gleichen, zu den Methenen stattfindet. Innerhalb dieses Überganges bilden die Dioxypyrromethene eine Zwischenstufe mit einer $-CH_2$-Gruppe zwischen den beiden Pyrrolkernen wie die Methane, aber mit der chemischen Formel eines Methens.

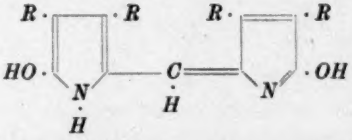
Nach Reduktion in alkalischem Medium tritt im Harn unter pathologischen Umständen eine Rotfärbung auf. Das Maximum der im Sichtbaren liegenden Absorptionsbande der dabei entstehenden roten Farbstoffe liegt bei etwa 525 mμ, weshalb K. Bingold[2]) diese Reaktion als Pentdyopentreaktion bezeichnete. Sie ist eine Gruppenreaktion und kann nach vorhergehender Oxydation mit Wasserstoffperoxyd beim Behandeln von Häminen, Gallenfarbstoffen sowie Dipyrrylmethenen und Dipyrrylmethanen mit Natronlauge-Hydrosulfit erhalten werden[3]). Eine kristallisierte Verbindung, welche in wässerig alkalischer Lösung die Pentdyopentreaktion ergab, wurde zum ersten Male von H. Fischer und A. Müller[4]) erhalten. Der rote Farbstoff selbst tritt im Organismus nicht auf, deshalb wurde vorgeschlagen, die Bezeichnung Pentdyopent diesem Farbstoff vorzubehalten, jene Substanzen aber, die seine Bildung veranlassen und die entsprechend der aus dem Organismus isolierten Verbindung[5]) aufgebaut sind, als

---

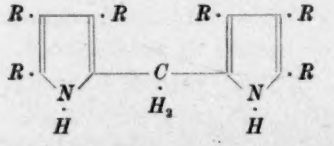
[1]) II. Mitteilung: Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 117. [2]) K. Bingold, Klin. Wschr. **1934**, 1451; **1935**, 1287. Die medizinische Seite dieser Fragen vgl. auch L. A. Hulst und W. Grootepass, Klin. Wschr. **1936**, 201. [3]) H. Fischer und A. Müller, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **246** (1937) 40. [4]) H. Fischer und A. Müller, loc. cit. [5]) H. v. Dobeneck, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **269** (1941) 268.

„Propentdyopente" zu bezeichnen[1]). Seither wurde eine größere Anzahl solcher Propentdyopente, die stets zwei Pyrrolkerne enthalten, dargestellt.

Im Laufe weiterer Untersuchungen über die Propentdyopente erhielt H. v. Dobeneck Substanzen, die ihrer Darstellungsweise nach Dioxypyrromethene, also vom Typ:



sein müßten. [($R = CH_3(M)$, $C_2H_5(Ä)$ oder CH_2CH_2COOH (*P.S.*)]. Dieser Auffassung stand entgegen, daß alle bisher bekannten Methene in Lösung gelb bis orangerot gefärbt, diese Verbindungen dagegen sowohl in festem Zustand als auch in Lösung farblos sind. Das vorwiegend im Ultraviolett liegende Absorptionsspektrum der Methene reicht mit dem Ausläufer der längstwelligen Bande noch ins Sichtbare; ganz allgemein haben die Pyrromethene im Gebiet von 200 bis 500 mμ ein Spektrum mit zwei Banden, deren langwellige beträchtlich höher ist. Dieses Spektrum ist so charakteristisch, daß wir auch in mehrkernigen Pyrrolfarbstoffen die Existenz dieses „Methenchromophors" aufzeigen konnten[2]). Die Aufnahme des Spektrums des fraglichen „Dioxymethens" zeigte aber, daß es sich hier nicht nur etwa um eine Verschiebung des zweibandigen Methenspektrums nach kürzeren Wellenlängen — wodurch ja ebenfalls eine farblose Verbindung zustande kommen würde — handelt, sondern wir erhielten nur mehr eine Absorptionsbande bei 294 mμ. Ein solches einbandiges Spektrum war aber theoretisch bei den Dipyrrylmethanen, d. h. Körpern vom Typ



zu erwarten, und zwar nahe an der Stelle, an der die Absorptionsbande der entsprechenden, in diesem Fall ohne durchgehende Konjugation miteinander verknüpften Pyrrole liegen würde (mit etwa doppelter

[1]) H. Fischer und H. v. Dobeneck, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **263** (1940) 125. [2]) F. Pruckner und A. Stern, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 25 sowie (A) **182** (1938) 117.

Intensität). Die zum Vergleich aufgenommene Absorptionskurve eines Dipyrrylmethans (Konstitution vgl. S. 45) zeigte aber, daß der fragliche Körper auch nicht gut als Dipyrrylmethan angesprochen werden konnte, wie dies seiner Entstehung nach auch unmöglich erschien, sondern einen zwischen diesen beiden liegenden Typ darstellt. Um dies genauer zu belegen, haben wir eine Reihe von Verbindungen untersucht und teilweise zu diesem Zweck hergestellt, über die hier berichtet sei.

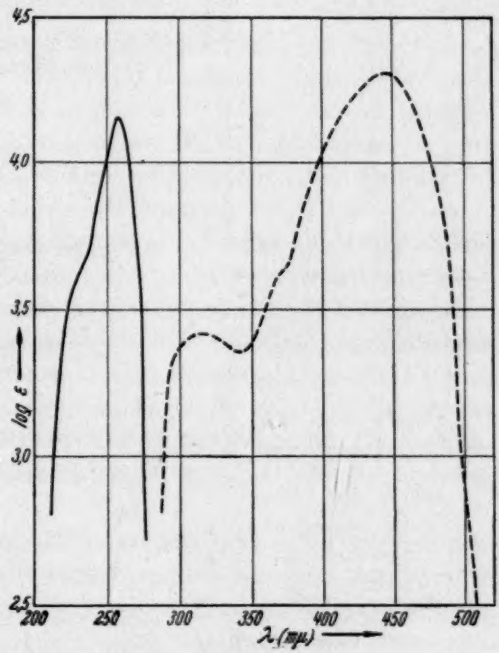


Abb. 1.
——— 2,4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol-5-carbonsäureäthylester } in
----- 3,5,3′,5′-Tetramethyl-4,4′-diäthyl-pyrromethen[2]) } Dioxan.

Es ergibt sich dabei im Spektrum ein schrittweiser, aber keineswegs kontinuierlicher Übergang von den Methenen zum Pyrrol. Die extremsten Glieder dieser Reihe sind zunächst in Abb. 1 an zwei Vertretern dargestellt, nämlich dem 2, 4 - Dimethyl - 3 - äthyl - pyrrol - 5 - carbonsäure - äthylester und dem schon früher[1]) beschriebenen 3, 5, 3′, 5′ - Tetramethyl-4,4′-diäthyl-pyrromethen. Eine Rotverschiebung um nahezu 200 mμ zeigt hier die Wirkung der fünf konjugierten Doppelbindungen des Methens im Vergleich zum Pyrrol. Daneben ist der Einfluß der Substituenten verhältnismäßig geringfügig. Wir haben uns trotzdem bemüht, für die weitere Beweisführung nach Möglichkeit nur solche Substanzen zu wählen, die gleichartige Substituenten tragen, mit Ausnahme derjenigen, deren Einfluß untersucht werden sollte. Nur in einigen Fällen, wo die entsprechenden Körper nicht herzustellen waren, wählten wir

[1]) I. Mitteilung: loc. cit., S. 32. [2]) Vgl. I. Mitteilung, S. 29.

andere. Ebenso haben wir nach Möglichkeit die Substanzen in Dioxan gelöst aufgenommen und nur, wenn die Löslichkeit in Dioxan zu gering war oder die Lösungen sich als unbeständig erwiesen, Tetrachlorkohlenstoff verwendet, nötigenfalls unter Zusatz von 5 bis 10% Chloroform[1])[2]).

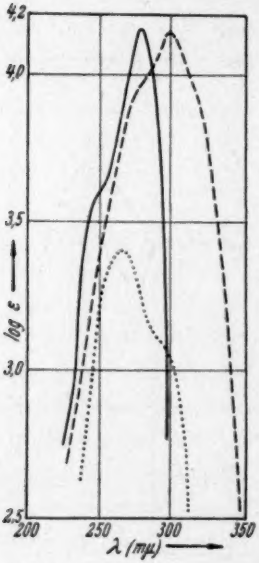
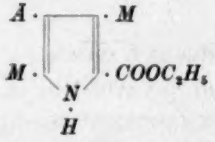


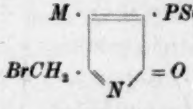
Abb. 2. Die Pyrrole.
——— 2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrol in Dioxan.
– – – – – 3-Methyl-2-brommethyl-5-pyrrolenon-4-propionsäuremethylester in Dioxan.
····· 2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-oxy-pyrrol i. Dioxan.

Die in Abb. 2 dargestellten Absorptionskurven der Pyrrole, nämlich des oben erwähnten Krypto-carbäthoxypyrrols[3]) von der Struktur



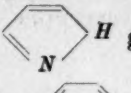
sowie des Oxy-kryptopyrrols[4])

und des 2-Brommethyl-3-methyl-5-pyrrolenon-4-propionsäuremethylesters[5])



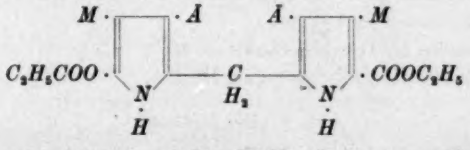
zeigen übereinstimmend eine verhältnismäßig schmale Bande im Gebiet von 250 bis 300 mμ. Die Rotverschiebung und Verbreiterung der Absorptionsbande dieses Brommethyl-pyrrolenons gegenüber den

[1]) Die Absorption des Chloroforms wurde durch Verwendung der entsprechenden Vergleichslösung bei der Aufnahme ausgeschaltet. [2]) Einige der von uns verwendeten Substanzen sind im Licht unbeständig. Ihre Extinktionskoeffizienten wurden deshalb nicht in die Tabelle, S. 54, aufgenommen. Die Kurvenform wird aber dadurch bei kurzer Belichtung (maximal 30 Sekunden) nicht wesentlich verändert, da ja eine Zerstörung von 10% der Substanz den log ε erst um 0·05 vermindert. [3]) H. Fischer und H. Orth, Die Chemie des Pyrrols, Bd. I, S. 242. [4]) H. Fischer, T. Yoshiaka und P. Hartmann, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. 212 (1932) 146. [5]) H. Fischer und P. Hartmann, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. 226 (1934) 116.

beiden anderen dürfte eine Folge der Substituenten sein. Ob sie auch durch die in der üblichen Formulierung gegebene andere Anordnung der Doppelbindungen im Ring, nämlich  gegenüber der für die anderen zwei Verbindungen gegebenen Struktur erklärt werden kann, bedarf erst einer eingehenderen Untersuchung an einer größeren Anzahl geeigneter Substanzen. Daß im Pyrrol selbst ähnlich dem Benzol ein aromatisches System mit ausgeglichenen Doppelbindungen vorliegt, hat G. Bonino[1]) am Raman-Spektrum des unsubstituierten Pyrrols gezeigt, während die substituierten Pyrrole die dazu notwendige hohe Symmetrie nicht aufweisen[2]).

Noch zu erklären ist übrigens auch die Tatsache, daß die Absorptionsbande des Oxy-kryptopyrrols nur ein Fünftel der Intensität der anderen aufweist. Der naheliegende Verdacht, es könnte beim Belichten zerstört worden sein, hat sich nicht bestätigt, da eine Reihe von Aufnahmen mit verschieden langer Vorbelichtung die gleiche Höhe des Maximums ergab. Ob hier durch die *OH*-Gruppe bereits eine solche Verminderung der Extinktion bewirkt wird, kann ebenfalls erst durch weitere Untersuchungen an substituierten Pyrrolen gezeigt werden.

Für unsere Fragestellung hier interessierte zunächst nur, ob sich das Spektrum der Methane erwartungsgemäß aus dem der Pyrrole ableitet. Aus Abb. 3 ist dies klar ersichtlich. Das hier abgebildete Spektrum des 4,4′-Dimethyl-3,3′-diäthyl-5,5′-dicarbäthoxy-dipyrrylmethans[3])



hat das Maximum genau an der Stelle des entsprechenden Pyrrols. Der log ε ist um den Betrag 0·30 höher, also innerhalb der Meßfehler um den Wert von log 2. Das bedeutet: die beiden durch die CH_2-Gruppe verknüpften Pyrrole beeinflussen sich gegenseitig über-

[1]) Fischer-Orth, Die Chemie des Pyrrols, Bd. I, S. 7. Vgl. auch G. Bonino, Ber. dtsch. chem. Ges. (A) **1938**, 144. [2]) A. Stern und K. Thalmayer, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 403. [3]) H. Fischer und P. Halbig, Liebigs Ann. Chem. **441** (1925) 137.

haupt nicht, sie bewirken die gleiche Absorption, als ob sie frei nebeneinander in der Lösung vorhanden wären. Man darf daraus schließen, daß die Carbäthoxygruppe ebenso wie die Methyl- und Äthylreste

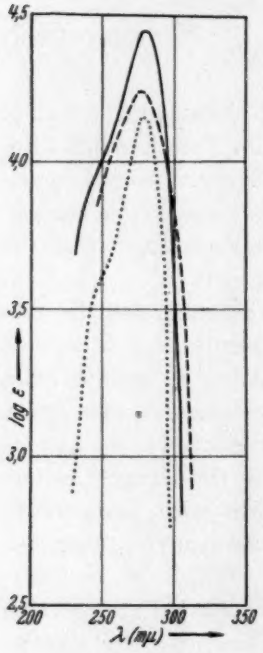


Abb. 3.

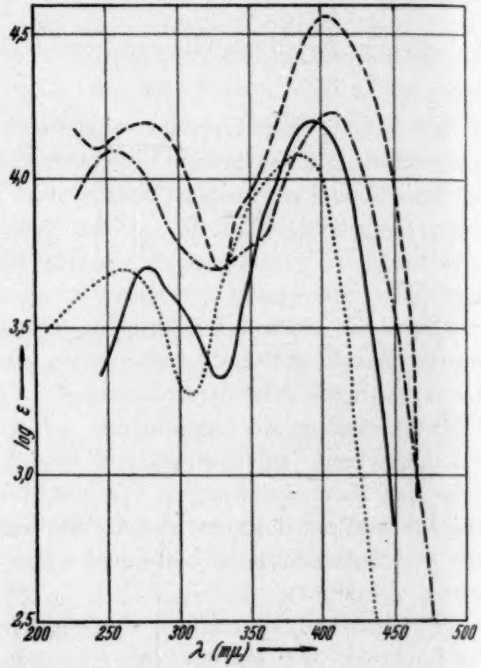


Abb. 4.

Abb. 3.

——— 4,4′-Dimethyl-3,3′-diäthyl-pyrromethan-5,5′-dicarbonsäurediäthylester in Dioxan.
– – – – – Dasselbe in Tetrachlorkohlenstoff.
····· Kryptocarbäthoxypyrrol in Dioxan.

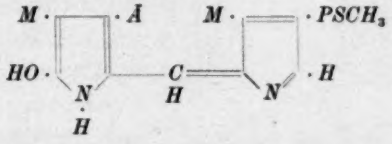
Abb. 4. Die Methene.

——— 3,4′-Dimethyl-3′-äthyl-5′-oxy-pyrromethen-4-propionsäuremethylester in Tetrachlorkohlenstoff[1]).
– – – – – 4,4′-Dimethyl-3,3′-diäthyl-5-oxy-5′-benzoyl-pyrromethen in Tetrachlorkohlenstoff[1]).
····· 3,3′-Dimethyl-5-oxy-5′-acetyl-pyrromethen-4,4′-dipropionsäuredimethylester in Dioxan.
–·–·– 3,4′-Dimethyl-3′-äthyl-5-oxy-5′-acetylamino-pyrromethen-4-propionsäuremethylester in Tetrachlorkohlenstoff.

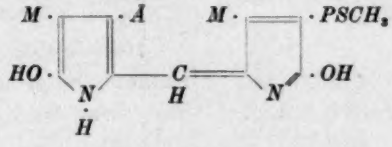
[1]) Zusatz von 5% Chloroform.

keinerlei Störung des in sich abgeschlossenen Pyrrolkernes bewirken, die ihn zu einer Wechselwirkung mit dem zweiten Kern „auflockern" würde. Es wird sicher lohnend sein, solche Methane, welche auf die Absorption stärker einwirkende Gruppen als Substituenten haben, zu untersuchen. Daß eine derartige Störung des ganzen Moleküls durch die Substituenten leicht eintritt, ist schon deshalb anzunehmen, weil ein großer Teil der Methane sehr unbeständig ist und leicht in Methene übergeht. Um zu sehen, wie groß der Lösungsmitteleinfluß bei diesen Körpern ist; haben wir das Methan auch in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen. Abb. 3 zeigt, daß dieser Einfluß sich lediglich auf die Höhe der Bande beschränkt, die eine beträchtliche Abnahme erfährt.

Gehen wir nun zum anderen Ende unserer Reihe über, den Methenen, von denen Abb. 4 eine für unser Problem wesentliche Auswahl enthält. Da ist zunächst die Neo-xanthobilirubinsäure[1])



mit gleicher Anordnung der β-ständigen Substituenten, wie das später zu besprechende Dioxymethen, dessen Absorptionskurve in Abb. 5 abgebildet ist. Von dem in Abb. 1 dargestellten Kryptopyrrolmethen unterscheidet sich die Neo-xanthobilirubinsäure in der Absorption durch eine Blauverschiebung des höheren Maximums um 53 mμ, des zweiten Maximums um 26 mμ, das gleichzeitig etwa verdoppelt wird, während das langwellige Maximum um 13% absinkt. Bemerkenswerter als die Veränderung der langwelligen Bande sind die der kurzwelligen bei 290 mμ, denn sie bedeuten den ersten Schritt in einer Richtung, die uns immer weiter zu den Methanen führt. In Abb. 5 ist dieser Übergang dargestellt, wobei das Dioxy„methen" von der zunächst angenommenen Struktur[2])



[1]) W. Siedel und H. Fischer, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **214** (1933) 146.
[2]) H. v. Dobeneck, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch., im Druck.

dessen Zuordnung als Methan oder Methen Anlaß zu dieser Untersuchung war, nahezu zwischen beiden Typen steht. Ähnlich gebaute Acetylierungs- und Benzoylierungsprodukte, deren Spektra in Abb. 4 dargestellt sind, sind zweifellos noch Methene. Der Acetylkörper nähert sich dabei mehr dem Spektrum des Dioxymethens, während das Monobenzoylderivat vollständig dem Typ anderer benzoylierter Methene[1]) gleicht. Die auffallende Erhöhung der Gesamtextinktion und insbesondere der kurzwelligen Bande ist hier überwiegend durch den Einfluß des Benzoylrestes bedingt, ebenso wie die Rotverschiebung des Spektrums[2]). Eine noch weitere Annäherung an das Dioxymethen selbst in Richtung zu den Methanen hin zeigt das Acetyl-aminoderivat[3]).

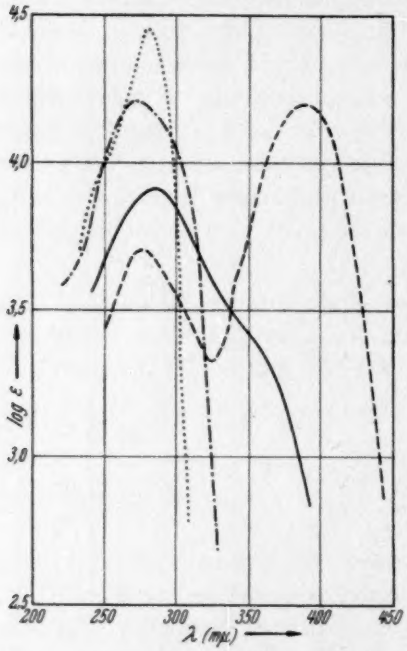


Abb. 5.
——— 3,4′-Dimethyl-3′-äthyl-5-oxy-5′-oxo-dipyrrylmethen-4-propionsäure-methylester in Dioxan[4]).
– – – – – Neoxanthobilirubinsäure in Tetrachlorkohlenstoff (vgl. Abb. 4).
····· 4,4′-Dimethyl-3,3′-diäthyl-pyrromethan-5,5′-dicarbonsäurediäthylester in Dioxan.
–·–·– 3,3′-Dimethyl-4,4′-dipropionsäure-dimethylester-propentdiopent in Dioxan.

All diesen Substanzen ist gemeinsam, daß sich ihr Spektrum im kurzwelligen Licht verändert. Wir haben dies schon früher an der Xanthobilirubinsäure bemerkt[5]). Doch konnte bei sorgfältigem Arbeiten der dadurch bedingte Fehler bei den in Abb. 4 dargestellten Substanzen kleiner als 0·04 in log ε gehalten werden. Die Einwirkung der Strahlung verursachte in allen Fällen ein Absinken der langwelligen Bande. Weit unbeständiger im Licht sind zwei andere Körper dieser

[1]) Vgl. I. Mitteilung: loc. cit., S. 41. [2]) Vgl. I. Mitteilung: loc. cit., S. 32. [3]) H. Fischer, H. Reinicke und H. Lichtenwald, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **257** (1939) 190. [4]) Zusatz von 2% Chloroform. [5]) Vgl. I. Mitteilung: loc. cit., S. 41.

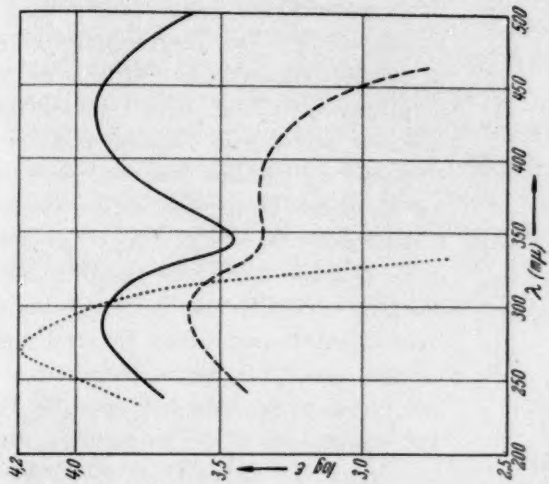


Abb. 7.

——— 3,4'-Dimethyl-3'-äthyl-5'-oxy-5-amino-pyrromethen-4-propionsäure-methylester in Tetrachlorkohlenstoff.
– – – – Dasselbe nach 20 Minuten Belichtung.
..... Das Belichtungsprodukt in Dioxan.

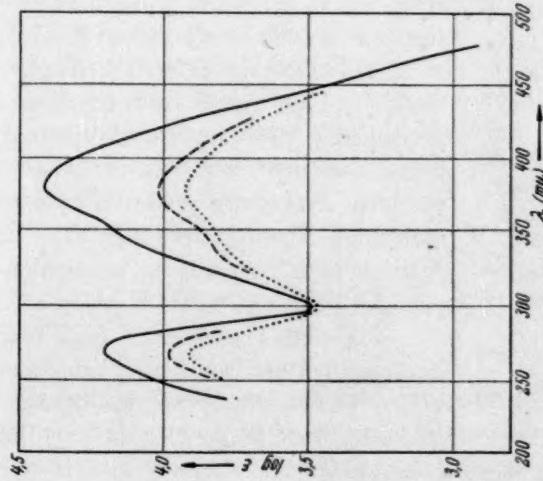


Abb. 6.

——— 3,4'-Dimethyl-3'-äthyl-5'-oxy-5-nitroso-pyrromethen-4-propionsäure-methylester in Tetrachlorkohlenstoff (kurze Zeit belichtet).
– – – – Dasselbe, etwa 30 Minuten belichtet.

Gruppe, nämlich das zugehörige Nitroso-oxy- und Amino-oxymethen. Abb. 6 bzw. 7 zeigen Absorptionskurven dieser Körper, wie sie nach verschieden langer Belichtung erhalten werden. Die ausgezogenen Kurven in beiden Abbildungen dürften der Absorptionskurve des noch unbelichteten Körpers recht nahe kommen, aber die Veränderung erfolgt hier so rasch, daß wir sie nicht damit gleichsetzen möchten. Jedenfalls ließ sich beim Amino-oxymethen (Abb. 7) keine Aufnahme erhalten, bei der die langwellige Bande im Gegensatz zum Nitroso-oxymethen höher ist als die kurzwellige. Die Veränderung betrifft bei beiden Substanzen zunächst nur die Höhe der Banden, wobei die langwellige rascher abfällt als die kurzwellige. Beim Amino-oxymethen bemerkten wir aber bald, daß sich im Laufe längerer Belichtung aus der Lösung eine weiße Substanz abscheidet. Das Belichtungsprodukt wurde isoliert[1]), umkristallisiert und die gereinigten Kristalle wieder in Dioxan gelöst. Das Absorptionsspektrum dieses isolierten Körpers ist in Abb. 7 mit abgebildet. Die Kurve entspricht in Lage und Form weitgehend derjenigen des Methans. Diese Substanz ist keineswegs lichtempfindlich, ebensowenig wie zwei Propentdyopente, Körper nachstehender Formeln (vgl. S. 53), deren Kurven in Abb. 8 mit ihr zusammen abgebildet sind.

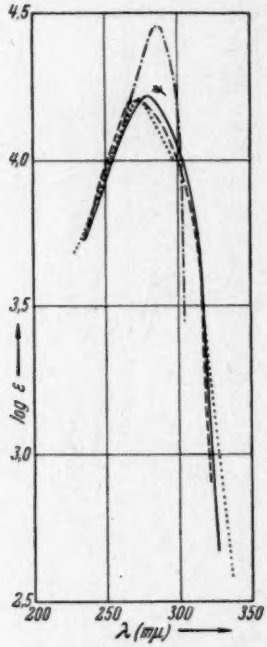


Abb. 8.

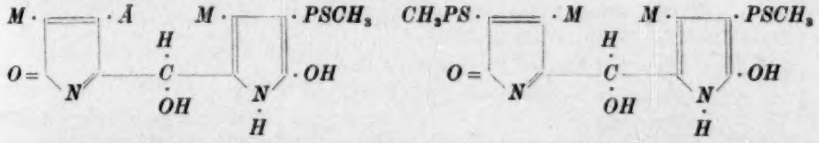
——— 3,4′-Dimethyl-3′-äthyl-4-propionsäuremethylester-propentdyopent in Dioxan.
– – – – 3,3′-Dimethyl-4,4′-dipropionsäure-dimethylester-propentdyopent in Dioxan.
····· Belichtungsprodukt des Amino-oxymethens in Dioxan.
–·–·– Dioxy-dipyrryl-methen von Abb. 3.

Aus Abb. 7 wird auch noch ersichtlich, daß bei der Belichtung keine quantitative Umwandlung in das später isolierte Produkt eintritt, sonst hätte bereits zu Beginn der Belichtung, noch ehe sich diese Substanz aus der Lösung abscheidet, die

[1]) H. v. Dobeneck, im Druck.

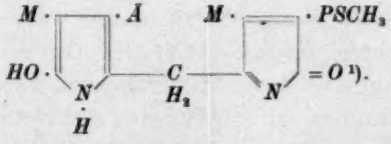
kurzwellige Bande absolut absinken müssen, nicht nur relativ zur langwelligen.

Abb. 8 zeigt neben diesen Körpern noch zwei synthetische Propentdyopente. Sie sind in ihrer Absorption mit dem Belichtungsprodukt des Amino-oxymethens nahezu identisch, so daß den drei Substanzen eine weitgehend gleichartige Struktur zugeschrieben werden müßte. Der Vergleich mit dem Spektrum des Dipyrrylmethans zeigt, daß hier kein Zweifel daran sein kann, daß diese drei Körper Methane sind und daher die folgende Formulierung der beiden Propentdyopente zu Recht besteht[1]).



Hiermit ist also bereits der Spektraltyp der Methane erreicht, somit der letzte Schritt in der Reihe, deren vorletztes Glied das Dioxy-„methen" bildet. Daß das Spektrum dieses Dioxymethens nur mehr eine Bande aufweist, erscheint nicht verwunderlich, da ja die beiden Kerne nach der untenstehenden Formulierung ebenso wie in den Methanen nur durch eine $-CH_2$-Gruppe verbunden sind.

Eine Betrachtung der in Abb. 5 zusammengestellten Kurven: Methan — Propentdyopent mit Methanstruktur — Dioxymethen — Methen spricht daher mehr dafür, das Dioxymethen als Methan zu formulieren. Die Existenz einer Acetylierungs- und Benzoylierungsprodukte sowie deren ausgesprochen methenähnliche Spektren aber geben uns das Recht, es als einen echten Übergangstyp anzusehen und ihm nachstehende Formel zu geben:



Schließlich bleibt es auch eine Frage der Terminologie, ob wir es als ein Methan mit beginnender Wechselwirkung der zwei Kerne, verursacht durch die zwei α-ständigen OH-Gruppen, oder aber als ein Methen mit weitgehender „Entkopplung" der in den übrigen Methenen

[1]) H. v. Dobeneck, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **269** (1941) 268.

Extinktionskoeffizienten und Lage der Bandenmaxima einiger Pyrrolfarbstoffe.

Nr. [1])	Substanz	Max. 0		Max. 1	
		λ(mμ)	log ε	λ(mμ)	log ε
18	2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrol in Dioxan	—	—	281	4·16
19	3-Methyl-2-brommethyl-5-pyrrolenon-4-propionsäuremethylester in Dioxan	—	—	300	4·14
20	2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-oxy-pyrrol in Dioxan	—	—	266	3·42
21	4,4′-Dimethyl-3,3′-diäthyl-pyrromethan-5,5′-dicarbonsäure-diäthylester in Dioxan	—	—	281	4·46
21a	Dasselbe in Tetrachlorkohlenstoff	—	—	280	4·24
22	3,4′-Dimethyl-3′-äthyl-5′-oxy-pyrromethen-4-propionsäuremethylester in Tetrachlorkohlenstoff	392	4·20	280	3·71
23	4,4′-Dimethyl-3,3′-diäthyl-5-oxy-5′-benzoyl-pyrromethen in Tetrachlorkohlenstoff [2])	403	4·46	276	4·10
24	3,3′-Dimethyl-5-oxy-5′-acetyl-pyrromethen-4,4′-dipropionsäuremethylester in Dioxan	389	4·09	256	3·70
25	3,4′-Dimethyl-3′-äthyl-5-oxy-5′-acetylamino-pyrromethen-4-propionsäuremethylester in Tetrachlorkohlenstoff	407	4·23	257	4·10
26	3,4′-Dimethyl-3′-äthyl-5-oxy-5′-oxo-dipyrrylmethen-4′-propionsäuremethylester in Dioxan [3])	—	—	296	3·91
27	3,3′-Dimethyl-4,4′-dipropionsäure-dimethylester-propentdyopent in Dioxan	—	—	274	4·20
28	3,4′-Dimethyl-3′-äthyl-4-propionsäuremethylester-propentdyopent in Dioxan	—	—	278	4·21
—	Belichtungsprodukt des Amino-oxy-methens in Dioxan	—	—	274	4·19

vorliegenden Wechselwirkung ansehen. Dabei wäre auch für die „Entkopplung" die Wirkung der beiden *OH*-Gruppen maßgebend. Eine bei diesen komplizierten Substanzen allerdings noch nicht mögliche Durchrechnung könnte also sowohl vom Schema der Methane ausgehen und die *OH*-Gruppen als eine Störung der isolierten Pyrrolkerne ansehen, als

[1]) Wir setzen hier die Numerierung der von uns gemessenen Substanzen fort. Vgl. II. Mitteilung. Zur Berichtigung sei hier erwähnt, daß in der II. Mitteilung die Nr. 16 und 17 nicht, wie fälschlich angegeben, die Dimethylester, sondern die Tetramethylester der beiden Koproglaukobiline sind. [2]) Zusatz von 5% Chloroform. [3]) Zusatz von 2% Chloroform.

auch vom Komplex des Methens mit durchgehender Konjugation aus in Angriff genommen werden. Es wäre ja auch möglich, eine mesomere Formulierung zu geben, wenn sich dabei ein Gewinn an Einsicht in den Vorgang erreichen ließe und nicht nur eine weitere andersartige Formulierung. So aber erscheint es uns, so lange das Ideal einer strengen Durchrechnung noch nicht möglich ist, zweckmäßiger, an dieser Stelle die Tatsachen beschrieben zu haben und nach weiteren analogen Fällen zu suchen.

In der vorstehenden Tabelle sind die Bandenmaxima und die zugehörigen log ε-Werte der von uns gemessenen Substanzen zusammengestellt.

Der Firma Gödecke & Co., Chem. Fabrik AG., dankt der eine von uns (H. v. D.) für die Förderung der Arbeit.

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.

Das Gasgleichgewicht $^1/_2 H_2 + {}^1/_2 J_2 \rightleftarrows HJ$.

Bemerkungen zu einer neueren Arbeit von A. H. Taylor jr. und R. H. Crist[1]).

Von

H. Zeise.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 11. 9. 41.)

Neue Gleichgewichtsmessungen von Taylor jr. und Crist, die merklich höhere Gleichgewichtskonstanten als die Messungen von Bodenstein sowie Rittenberg und Urey ergeben, werden einer Kritik unterzogen. Diese Messungen und die vorliegenden statistischen Berechnungen werden graphisch dargestellt und gleichzeitig kurz diskutiert.

Das obige Gleichgewicht ist bekanntlich erstmals mit großer Genauigkeit von Bodenstein[2]) zwischen 553° und 793° K sowie in neuerer Zeit mit nicht geringerer Genauigkeit wieder von Rittenberg und Urey[3]) bei 671° und 741° K statisch gemessen worden. Ferner liegen einige vereinzelte Messungen von Nernst[4]), v. Falckenstein[5]) und Stegmüller[6]) vor. Die Messungen von v. Falckenstein sind als stark verfälscht anzusehen, da dieser Autor, wie Jellinik und Uloth[7]) bemerkt haben, falsche Korrekturen hinsichtlich der J_2-Spaltung angebracht und die Möglichkeit einer Reaktion zwischen dem J_2 und dem Metall des verwendeten Platingefäßes übersehen hat. Die stark streuenden Messungen von Stegmüller sind nach Lewis und Randall[8]) wahrscheinlich durch Vernachlässigung der Flüssigkeitsgrenzpotentiale verfälscht. Ältere Messungen von Hautefeuille[9]) und Lemoine[10]) können außer Betracht bleiben.

---

[1]) Taylor jr. und Crist, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 1377. [2]) Bodenstein, Z. physik. Chem. **13** (1894) 56; **22** (1897) 1; **29** (1899) 295. Habilitationsschrift. Leipzig 1899. S. 11 bis 36. [3]) Rittenberg und Urey, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1885. J. chem. Physics **2** (1934) 106. [4]) Nernst, Z. Elektrochem. **15** (1909) 691. [5]) v. Falckenstein, Z. physik. Chem. **68** (1910) 270; **72** (1910) 113. [6]) Stegmüller, Z. Elektrochem. **16** (1910) 85. [7]) Jellinik und Uloth, Z. anorg. allg. Chem. **151** (1926) 161. [8]) Lewis und Randall, Thermodynamics. Neuyork 1923. [9]) Hautefeuille, C. R. Acad. Sci. Paris **64** (1867) 608. [10]) Lemoine, Ann. Chim. Physique (5) **12** (1877) 145.

Das Gleichgewicht wurde erstmals vom Verfasser[1]) auf Grund spektroskopischer Daten für $T = 298{\cdot}1°$ bis 2000° K ohne Berücksichtigung der J_2-Spaltung statistisch berechnet, und zwar mit einer Reaktionswärme beim absoluten Nullpunkt von $\Delta E_0^0 = -920$ cal/Mol; dieser Wert wurde aus den Spaltungsenergien $D_0(HJ) = 3{\cdot}03$ eV, $D_0(H_2) = 4{\cdot}445$ eV und $D_0(J_2) = 1{\cdot}535$ eV (entsprechend 69·85 bzw. 102·48 bzw. 35·39 kcal/Mol) mittels der Beziehung

$$\Delta E_0^0 = 1/2\,[D_0(H_2) + D_0(J_2)] - D_0(HJ)$$

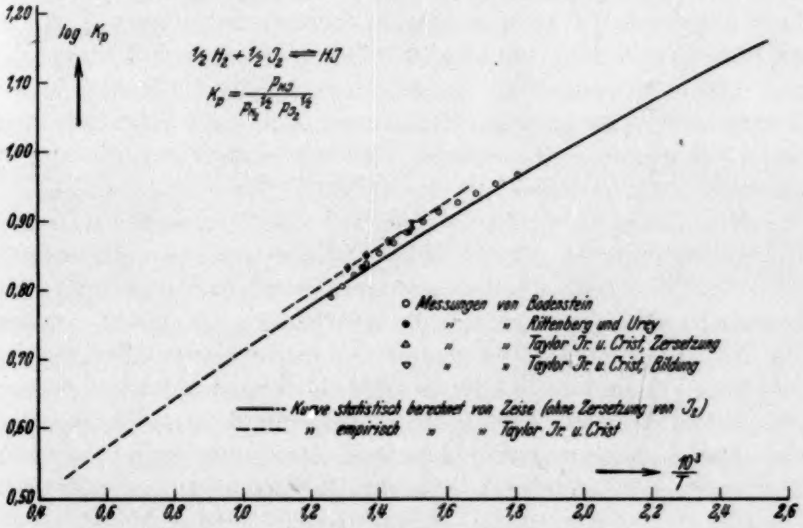


Abb. 1.

erhalten[2]). Eine ähnliche Berechnung mit nahezu gleichen Ergebnissen hat später MURPHY[3]) mit $\Delta E_0^0 = -971 \pm 13$ cal/Mol für $T = 298{\cdot}1°$ bis 1500° K durchgeführt, wobei der letzte ΔE_0^0-Wert jedoch aus den von MURPHY hinsichtlich der Temperaturen korri-

[1]) ZEISE, Z. Elektrochem. **40** (1934) 885. [2]) Der angegebene Wert von $D_0(HJ)$ ist das arithmetische Mittel aus den beiden von VAN RYSSELBERGHE (J. physic. Chem. **33** (1931) 3371) geschätzten Werten 3·01 und 3·05 eV. Nach den bei HERZBERG (Molekülspektren und Molekülstruktur I. Zweiatomige Moleküle, 1939, Tabelle 35) angegebenen Werten $D_0(H_2) = 4{\cdot}4776$ eV, $D_0(J_2) = 1{\cdot}5422$ eV und $D_0(HJ) = 2{\cdot}75$ eV würde sich $\Delta E_0 = +5980$ cal/Mol, also sogar mit dem falschen Vorzeichen ergeben. Dieser Wert von $D_0(HJ)$ ist von HERZBERG aus den D_0-Werten von H_2 und J_2 und der thermochemisch bestimmten Bildungswärme von HJ abgeleitet worden. [3]) MURPHY, J. chem. Physics **4** (1936) 344.

gierten Messungen von BODENSTEIN sowie aus den Messungen von RITTENBERG und UREY abgeleitet wurde; MURPHY hat aber in der gleichen Arbeit selbst festgestellt, daß diese Korrekturen nicht gerechtfertigt sind.

Die Abbildung enthält die experimentellen und theoretischen Ergebnisse, jedoch ohne die Werte von NERNST, v. FALCKENSTEIN und STEGMÜLLER, die erheblich über der theoretischen Kurve liegen würden. Diese Kurve könnte durch eine ganz geringfügige und noch weit innerhalb der Fehlergrenzen liegende Erhöhung des in die Rechnung eingehenden Wertes von $D_0(HJ)$ etwas gehoben werden, so daß sie besser durch die Meßpunkte von BODENSTEIN sowie RITTENBERG und UREY hindurchgehen würde. Da aber die Meßpunkte dieser Autoren auf einer deutlich gekrümmten Kurve zu liegen scheinen, wäre ihre genauere theoretische Wiedergabe auch mit einem veränderten ΔE_0^0-Wert nicht zu erwarten.

Neuerdings haben TAYLOR jr. und CRIST[1]) das Gleichgewicht bei $T = 666{\cdot}8°$, $698{\cdot}6°$, $730{\cdot}8°$ und $763{\cdot}8°$ K erneut statisch gemessen, und zwar von beiden Seiten aus. Ihre durch $K_p = p_{HJ}/p_{H_2}^{1/2} p_{J_2}^{1/2}$ definierten Ergebnisse liegen, wie die Abbildung zeigt, merklich höher als die experimentellen Werte von BODENSTEIN sowie RITTENBERG und UREY (Verfasser hat in dieser Abbildung den jeweils größten und kleinsten log K_p-Wert von TAYLOR jr. und CRIST für die Einstellung von der Seite der Bildung oder Zersetzung aus aufgetragen). TAYLOR jr. und CRIST legen durch ihre Meßpunkte nach der Methode der kleinsten Quadrate die „beste" Gerade (in der Abbildung gestrichelt eingezeichnet) und erhalten aus deren Neigung $\Delta E_0^0 = -990{\cdot}4$ cal/Mol. In derselben Arbeit messen TAYLOR jr. und CRIST auch das Gleichgewicht $^1/_2 D_2 + {}^1/_2 J_2 = DJ$ von beiden Seiten aus. — Diese Autoren korrigieren ihre K_p-Werte bezüglich der Wasserstoffdiffusion durch die Wände ihrer Quarzgefäße, und zwar teils auf Grund eigener Diffusionsmessungen (bei 760° K), teils auf Grund der Diffusionsmessungen von WILLIAMS und FERGUSON[2]); die Unsicherheit dieser Korrekturen wird auf $\pm 50\%$ geschätzt, entsprechend einer Unsicherheit in K_p von $\pm 0{\cdot}3\%$ bzw. bei einigen Versuchen mit längerer Vorerwärmung bei 617°, 652° und 653° K von $\pm 1{\cdot}2\%$. Die durch die Spaltung der J_2-Moleküle und durch die Gleichgewichtsverschiebung bei der Abkühlung der Gefäße bedingten Fehler werden von TAYLOR jr.

[1]) TAYLOR jr. und CRIST, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 1377.

[2]) WILLIAMS und FERGUSON, J. Amer. chem. Soc. **44** (1922) 2160.

und Crist dagegen vernachlässigt, der erste sicher mit Recht, wie ein Blick auf die K_p-Werte und Spaltungsgrade des Gleichgewichtes $J_2 = 2\,J$ nach der erstmaligen Berechnung durch Gibson und Heitler[1]) und der genaueren Berechnung durch den Verfasser[2]) zeigt (der hierdurch bedingte Fehler in K_p wird von Taylor jr. und Crist auf $\pm 0{\cdot}16\%$ bei der höchsten Versuchstemperatur geschätzt); ob aber die Vernachlässigung der letzterwähnten Fehlerquelle berechtigt ist, wie jene Autoren auf Grund der relativ kurzen Abkühlungszeiten von etwa 8 Sekunden annehmen, kann nicht ohne weiteres entschieden werden. Die Ursache für die Abweichung ihrer K_p-Werte von den Ergebnissen Bodensteins glauben Taylor jr. und Crist in der von Bodenstein angebrachten Korrektur für die Reaktion des HJ mit dem Alkali des Jenaer Glases seiner Versuchsgefäße erblicken zu können; außerdem ziehen sie noch Zweifel an Bodensteins Temperaturangaben heran (vgl. hierzu die obigen Angaben hinsichtlich der Arbeit von Murphy). Für die Abweichungen von den mit Pyrexgefäßen erhaltenen Ergebnissen von Rittenberg und Urey können Taylor jr. und Crist keine Erklärung geben.

Die ersterwähnten Deutungsversuche haben angesichts der sorgfältigen experimentellen Begründung der in Rede stehenden Korrekturen Bodensteins und seiner Temperaturangaben sowie angesichts der Bestätigung seiner Ergebnisse durch Rittenberg und Urey (siehe Abbildung) wenig Überzeugungskraft. Näher liegt vielmehr die Vermutung, daß der Einfluß der Wasserstoffdiffusion durch die Gefäßwände von Taylor jr. und Crist überschätzt worden ist, derart, daß die Verminderung von p_{H_2} und die entsprechende Vergrößerung von K_p (siehe obige Definition) zu groß herausgekommen sind. Vielleicht liegt dies daran, daß der H_2-Fülldruck der Quarzgefäße bei den Gleichgewichtsmessungen von Taylor jr. und Crist durchschnittlich 10 cm Hg, dagegen bei ihren Diffusionsmessungen 18 cm Hg betrug, und daß die Diffusion bei ersteren Messungen aus dem Gemisch mit J_2 und HJ, dagegen bei letzteren Messungen aus reinem H_2 erfolgte (bei letzteren wurde das mit H_2 gefüllte Quarzgefäß und ein leeres

---

[1]) Gibson und Heitler, Z. Physik **49** (1928) 465. [2]) Zeise, Z. Elektrochem. **40** (1934) 665, berechnet mit $\Delta E_0^\circ = D_0 = 35395 \pm 23$ cal/Mol. Das Gleichgewicht $J_2 = 2\,J$ ist später von Murphy (loc. cit.) erneut berechnet worden, jedoch mit dem aus bekannten Gleichgewichtsmessungen abgeleiteten Wert $\Delta E_0^\circ = 35795 \pm 100$ cal/Mol. Eine Kritik an Murphys Berechnung siehe Spencer, J. chem. Physics **8** (1940) 503.

Quarzgefäß durch je ein Pyrexgefäß umgeben und die Druckdifferenz in den Zwischenräumen zwischen Quarz- und Pyrexgefäßen gemessen, wobei sich der Druck im Kontrollsystem maximal zu 4% des Druckes im Diffusionssystem ergab); denn abgesehen davon, daß die Diffusion des H_2 vom Gasraum zur Wand durch die Gegenwart von J_2 und HJ behindert sein mußte, besteht noch die Möglichkeit, daß auch die Diffusion durch die Gefäßwand infolge Anwesenheit von Jodmolekülen oder -atomen oder von HJ-Molekülen an oder in der Gefäßwand gegenüber den Vergleichsmessungen mit reinem H_2 vermindert war[1]). Dies sind zwar nur Vermutungen; vor deren Entkräftung können aber die Ergebnisse von TAYLOR jr. und CRIST bezüglich des in Rede stehenden Gleichgewichtes nicht als völlig unvereinbar mit den Ergebnissen von BODENSTEIN sowie RITTENBERG und UREY angesehen werden.

[1]) Vgl. die Einflüsse der Löslichkeit und Adsorption von Gasen bei ihrer Diffusion durch Metalle sowie die Einflüsse der Abweichungen der Struktur des Metalles von der idealen Ordnung bei FAST, Chem. Weekbl. **38** (1941) 2, 19.

Berlin-Adlershof, Institut für motorische Arbeitsverfahren und Thermodynamik der DVL. 4. September 1941.

Eine Bemerkung zu vorstehender Abhandlung von Herrn H. ZEISE.

Von

Max Bodenstein.

(Eingegangen am 24. 9. 41.)

In der von Herrn ZEISE besprochenen Abhandlung von TAYLOR jr. und CRIST nehmen diese Autoren Bezug auf meine alten Arbeiten am Jodwasserstoff, mit deren Ergebnissen die ihrigen wenig gut übereinstimmen. Ich möchte dazu mitteilen, daß ich gemeinsam mit Fräulein ILSE LENZ damit beschäftigt bin, meine alten Messungen mit den Mitteln heutiger Experimentaltechnik zu wiederholen.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bücherschau.

Wilhelm Troll, Gestalt und Urbild. Gesammelte Aufsätze zu Grundfragen der organischen Morphologie. Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig 1941. Kart. 16.— RM.

Nachdem von den zwei Leitbegriffen der beschreibenden Naturwissenschaften: Gestalt und Funktion, im vergangenen Jahrhundert der Funktionsbegriff das Übergewicht in der Forschung gewonnen hatte — vielfach unter dem Gesichtspunkt mechanistischer Gesetzlichkeit — hat in unserem Jahrhundert eine Art rückläufiger Bewegung eingesetzt, die den Gestaltbegriff und Ganzheitsbegriff in den Vordergrund stellt. Morphologie und Typologie sollen gefördert werden durch die Schriftenreihe „Die Gestalt", von der nunmehr eine gedankenreiche und wertvolle zweite Veröffentlichung vorliegt[1]). Diese bietet außer einer Einleitung: I. Gestalt und Gesetz (Aufsatz von 1925). II. Die urbildliche Denkweise (1928). III. Aufgaben und Wege morphologischer Forschung in der Botanik (1937). IV. Wiedergeburt der Morphologie aus dem Geiste deutscher Wissenschaft (1935). Dazu 283 Anmerkungen.

Die Abhandlungen (wiederum an Goethe anknüpfend und mit Kantischem „Mechanismus" sich auseinandersetzend) sind durchweg von dem Streben erfüllt, „die kausal-mechanistischen Prinzipien" der Naturforschung in ihre Grenzen zu verweisen und die Berechtigung, ja in gewissem Sinne Überlegenheit einer morphologischen Behandlung darzutun, wonach in allen Gestalten, leblosen und lebenden, Pläne und „Urbilder" der schöpferischen Natur verwirklicht sind. „Das Reich der naturwissenschaftlichen Morphologie erstreckt sich von Atom- und Molekülbau aufwärts über die Micellar-, Zellen- und Gewebelehre zur Organographie, um in der Lehre von den Bauplänen der Lebewesen oder der Typologie im biologischen Gebiet zu gipfeln."

Was der Verfasser Bedeutsames über die Morphologie in der Botanik, in gewissem Umfange auch in der Zoologie äußert, kann hier unerörtert bleiben. Von der Chemie wird mit Recht gesagt, daß ihr „an sich schon eine gestalthafte Betrachtungsart immanent ist". (Der Chemiker kann in den vom Verfasser gegebenen Schematen zur Blüten- und Blattstruktur eine Art Fortsetzung der ihm geläufigen Molekularstrukturen erblicken.) Nach dem Verfasser „treten mit dem ‚Mol' Gestalt und Typus in die Art und Zahl der Dimensionen ein, so daß ... in der Chemie erstmalig die Möglichkeit und der Zwang zu urbildlich-morphologischer Betrachtung bestehen". Den Sätzen von der Erhaltung von Masse und Energie tritt gleichberechtigt zur Seite der „Satz von der Erhaltung der Gestalt im Wandel des Geschehens". Die organischen Gestalten aber können, entgegen früherer materialistischer Anschauung, aus den chemischen Gestalten (Atom und Molekel) nicht zwingend abgeleitet werden; hier beginnt ein „übergeordnetes Organisationsprinzip", eine Gesetzlichkeit höherer Art.

---

[1]) Die erste Schrift: L. Wolf und W. Troll, „Goethes morphologischer Auftrag", wurde besprochen in dieser Zeitschrift 187, S. 374 (Clusius).

Demgemäß können wohl in der Mikroevolution der Lebewesen Mutation der Gene und anschließende Selektion als wichtigste Entwicklungsfaktoren gelten, für die Makroevolution (d. h. die Entstehung höherer Einheiten, wie Gattungen, Familien, Ordnungen und Klassen) versagt eine solche Betrachtungsweise, selbst wenn man neben dem Genom auch das Plasmon und seine Variabilität in Rechnung zieht. Die Konstanz von „Gefügemerkmalen" des Bauplanes (z. B. sieben Halswirbel der allermeisten Säugetiere), wie andererseits der die Mannigfaltigkeit der Lebensbedingungen weit übersteigende Formenreichtum der Lebewesen, vor allem aber die Tatsache, daß viele Gestaltungsverhältnisse „gar nicht für Anpassungen erklärt werden können, weil sie ihrer ganzen Art nach in keiner nachweisbaren Beziehung zur Umwelt stehen": dies alles zeigt die Notwendigkeit einer Annahme von „Urbildern", die als eigentliche bewirkende „Ursache" (besser wohl: als höchste „Anstoßursache") der Fülle entwickelter Naturgestalten erscheinen.

Kritisch sei bemerkt: In der Einleitung kann man eine Berücksichtigung des reichen Schrifttums über den Ganzheitsbegriff (O. Koehler, W. Burkamp u. a.) vermissen. Sind „Ganzheit" und „Gestalt" nicht gleichbedeutende Worte, so bestehen doch innige Beziehungen zwischen beiden: Gestalt kommt Ganzheiten zu. Ferner: Wenn der Verfasser dem „mechanistischen" Atombegriff von Boyle und Jungius das „Gestaltatom" von Sennert (um 1620) entgegenstellt, so hätte wohl auch der dynamische Atombegriff von Leibniz, Boscovich und Fechner Beachtung verdient, der in der heutigen Atomphysik fruchttragend ausgestaltet wird. Dazu weiter: Gibt es nicht neben geistigen, seelischen, biologischen, chemischen und physikalischen (z. B. elektrischen) und geometrischen Gestalten auch solche algebraisch-mathematischer Art? Wird nicht im Falle der Ganzheit des Atoms oder gar des Atomkernes eine derartige Beschreibung (nicht eine geometrische!) der Wirklichkeit am besten gerecht werden, das Urbild am adäquatesten „wiedergeben"?

Allgemein: Wie lange zögert die Naturforschung noch, an die Stelle des einseitigen Kausalbegriffes der klassischen und statistischen Mechanik mit ihren Druck- und Stoßgesetzen den universellen energetischen (dynamischen) Kausalbegriff von Leibniz und Robert Mayer zu setzen! Nicht Bewegung, sondern Energie (Kraft, Arbeit, Wirkung) ist der allgemeinste Naturbegriff. Potentielle Energien von qualitativ mannigfachster Art und in unübersehbarer Verknüpfungsmöglichkeit werden realisiert, d. h. „ausgelöst" und gerichtet durch Anstöße verschiedener Natur, von mechanischer „Entfesselung" über die bestimmende und richtende Katalyse und die physiologische Reizwirkung bis zur Richtkraft des Willens. Eine Kausalik Mayerscher Art, die auch den Willen (uns bekannten oder unbekannten Willen) einbegreift, nimmt dadurch ohne weiteres Teleologie (als Ziellehre) und Morphologie (als Gestaltlehre) in sich auf. Gestalt kann gewinnen, was ein Wille denkend plant. Die Grundfrage einer sinnsuchenden Biologie, wie sie der Verfasser erstrebt („Logos im Bios!"), könnte danach lauten: Welcher energetischen, d. h. physikalischen und chemischen Ordnungsgesetzlichkeiten und welcher darübergelagerten Plan- und Sinngesetzlichkeiten bedient sich die künstlerisch schaffende Willensphantasie der Natur, um die Fülle ihrer organischen Gestalten zu verwirklichen, indem sie diesen zugleich je ein Stück Leben vom universellen Leben, Seele vom allgemeinen Seelenfeld und schließlich in einem Sonderfall sogar Geist vom kosmischen Geist mitgibt? *A. Mittasch.*

W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 2. Band. 3. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1941. XV, 614 S. mit 56 Abb. Geb. 21.80 RM., brosch. 20.— RM.

Dem seinerzeit hier[1]) besprochenen 1. Band der Neuauflage des bekannten Werkes von W. HÜCKEL ist nun sehr bald der 2. Band gefolgt. Er umfaßt die Abschnitte „Konstitution und physikalische Eigenschaften" und „Konstitution und Reaktionsgeschwindigkeit", also Gebiete, auf denen die letzten Jahre eine Fülle neuer Tatsachen und Zusammenhänge gefördert haben, und die in der heutigen organisch-chemischen Theorie eine besonders große Rolle spielen. Der Verfasser hat sich deshalb veranlaßt gesehen, gerade diesen 2. Band besonders grundlegend umzugestalten und zum Teil völlig neu zu schreiben.

Der erste der beiden oben erwähnten Abschnitte enthält unter anderem eine eingehende Darstellung der thermodynamischen Fragen, die im Zusammenhang mit den vielen Präzisionsmessungen thermischer Daten in den letzten Jahren wichtig geworden sind, ferner Kapitel über Dipolmomente und Zwitterionen, über den RAMAN-Effekt und die Ultrarotspektren, über die Erforschung der Kristallstruktur mit Hilfe von Röntgenstrahlen und Elektronenbeugungsaufnahmen. An das Kapitel über den Bau der hochmolekularen Natur- und Kunststoffe schließt sich eines über die kolloidchemischen Probleme der organischen Chemie an. Hier und im Kapitel über die Kohäsionserscheinungen, das durch Abschnitte über die Assoziation, die Wasserstoffbrücke und die Löslichkeit erweitert ist, kommt das Bestreben der organischen Chemiker, auch diese Erscheinungen auf „richtige Chemie" zurückzuführen, erfreulich gut zum Ausdruck.

In einem besonderen, neu eingefügten Kapitel werden die neueren Erkenntnisse über die chemische Bindung zusammenhängend dargestellt, die im übrigen im gesamten Buch jeweils auch von den einzelnen Tatsachen her begründet oder umgekehrt zu deren Deutung herangezogen werden. Auf die Methoden der Quantentheorie geht der Verfasser nicht ein; die meisten Chemiker sind ja wohl auch nicht in der Lage, derartige Rechnungen selbst anzustellen. Vielmehr werden nur deren Ergebnisse in Beziehung zu den chemischen Tatsachen und Vorstellungen gesetzt. Aus diesem Kapitel ergibt sich für jeden Leser sehr eindringlich, wie fruchtbar die Begegnung zwischen Chemie und Physik in der neueren Elektronentheorie, insbesondere in der Mesomerielehre, bisher war, und welche weiteren Erwartungen man an die Zusammenarbeit knüpfen kann. Es sei aber hier gestattet, anzumerken, daß eine logische Auswertung chemischer und physikalischer Experimente auch ohne rechnerische Bestätigung durch die Quantenmechanik ein tragfähiges Fundament für die Theorie gibt; es bedeutet vielleicht eine Überschätzung der Möglichkeiten der Quantenphysik, wenn man eine Modellvorstellung erst dann für brauchbar ansehen wollte, wenn der Physiker mit ihr rechnen kann.

Diese Anmerkung gilt besonders für die heute viel diskutierte Frage der Wirkung von Substituenten auf Reaktionsabläufe, die der Verfasser im zweiten Abschnitt eingehend behandelt. Die Natur der „induktiven Effekte" der organisch-chemischen Theorie ist von der Quantentheorie noch nicht einwandfrei geklärt; gleichwohl ergibt sich schon ein recht klares Bild. Am Beispiel der aromatischen Substitution gibt der Verfasser unter kritischer Zusammenfassung der Vorstellungen

[1]) Vgl. Z. physik. Chem. (A) 188 (1941) 60.

verschiedener Arbeitskreise eine Darstellung, in welcher man das bisher Erreichte, aber auch die Lücken sieht, die es noch vom Experiment und von der Theorie her zu schließen gilt.

Der Abschnitt „Konstitution und Reaktionsgeschwindigkeit" enthält außerdem vor allem sehr klare, grundlegende Ausführungen über kinetische Fragen, wobei auf die Unterschiede zwischen den Chemismen im Gas- und im Lösungszustand hingewiesen wird. Die Kapitel über sterische Fragen, sterische Hinderung usw. nehmen vielfach auf die eigenen, wichtigen Untersuchungen des Verfassers Bezug.

Angesichts der wohlabgewogenen grundsätzlichen Ausführungen über das Verhalten der Stoffe im elektromagnetischen Felde, über Dispersion, Refraktion und Absorption wird es mancher Leser bedauern, daß der Verfasser auch in der vorliegenden Neuauflage keine ausführlichere Behandlung des Fragengebietes: „Konstitution und Farbe" versucht hat. Hier bleibt ein Wunsch für die nächste Auflage offen.

Im übrigen aber stellt das Buch, das die Literatur bis 1939, zum Teil bis 1940 berücksichtigt, eine Zusammenfassung der wesentlichsten, heute als gesichert anzusehenden theoretischen Grundlagen der organischen Chemie dar. Es wird den großen Aufgaben, die es sich gesetzt hat: zwischen Physik, physikalischer Chemie und organischer Chemie die Brücke zu bilden und die theoretische Durchdringung der organisch-chemischen wie der physikalisch-chemischen Forschung zu fördern, in meisterhafter Weise gerecht. Nicht unerwähnt soll bleiben, daß die Lektüre des Buches auch in sprachlicher Hinsicht ein Genuß ist. *Bernd Eistert.*

Druckfehlerberichtigung.

In der Arbeit von H.-J. Schumacher und W. Thürauf

„Die photochemische Chlorierung und die durch Chlor sensibilisierte Oxydation von Pentachloräthan"

Z. physik. Chem. (A) **189** (1941) 183 muß es auf S. 191, 2. Absatz, heißen:

$$k'' = 6 \cdot 10^{1} \quad \text{und nicht} \quad 6 \cdot 10^{3}.$$

Auf S. 196, 5. Absatz, muß an Stelle von $k''[Q_2]$, $k''[O_2]$ gesetzt werden. Die Gleichung lautet also:

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{I_{\text{abs.}}[O_2]}{k' + k''[O_2]}.$$

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.